

**Abschlußbericht zum
Forschungsprojekt:**

**Materialschädigung durch Phasenneubildungen in
mineralischen Baustoffen**

em. Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. F.S. Rostásy

Dr.-Ing. F. Schmidt-Döhl

Dipl.-Phys. S. Linnenberg

Langfassung

Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft

November 2001

Dr. phil. habil. F. S. Rostásy
Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz
Lehrstuhl für Baustoffe und Brandschutz
Postfach 101553
38106 Braunschweig

1. Allgemeine Angaben

DFG-Geschäftszeichen:

Ro 288/39-1

Antragsteller:

Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. Ferdinand S. Rostásy

Institut/Lehrstuhl:

Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig,
Fachgebiet Baustoffe und Stahlbetonbau

Thema des Projektes:

Materialschädigung durch Phasenneubildungen in mineralischen Baustoffen

Berichtszeitraum:

1.10.1997 bis 30.11.2001

Förderungszeitraum:

1.10.1997 bis 31.12.1999

Liste der bisher aus dem Projekt hervorgegangenen Publikationen:

Linnenberg, S.; Schmidt-Döhl, F.: Materialschädigung durch Phasenneubildungen in mineralischen Baustoffen. In: Forschungsarbeiten 1995-1999, Heft 144 der Schriftenreihe des Instituts für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig, ISBN 3-89288-123-5, S. 49-50, 1999

2. Arbeits- und Ergebnisbericht

2.1 Ausgangsfragen und Zielsetzung

Mineralische Baustoffe können durch Phasenneubildungen geschädigt werden. Dabei kann es sich um die Ausfällung gelöster Salze, Kristallisation der Porenflüssigkeit (Eisbildung), Umwandlung fester Bestandteile (z.B. durch Hydratation) oder um die Bildung neuer Phasen unter Beteiligung der Porenflüssigkeit und vorhandener Feststoffe (z.B. Ettringitbildung) handeln. Wird das Wachstum dieser Neubildungen behindert, kann es zur Bildung von Drücken auf das Feststoffgerüst kommen. Die Berechnung dieser Drücke im Rahmen einer orts- und zeitabhängigen Simulation des Schädigungsvorganges unter den Bedingungen realer Baustoffe und instationären Randbedingungen war bislang nicht möglich.

Ziel des Forschungsprojektes war die Entwicklung eines Schädigungsmodells, dass zu einer besseren Beschreibung und damit auch Vorhersage von Schäden durch Phasenneubildungen führt. Dazu wurde ein Teilmodell „Poreninnendrucke“ und ein Teilmodell „kritische Spannung für die Entstehung von Rissen“ entwickelt und modular in den vorhandenen Simulationsalgorithmus Transreac integriert. Mit Hilfe des vorhandenen Algorithmus Transreac ist es möglich die Eingangsparameter für das Teilmodell „Poreninnendrucke“ zu bestimmen. Über das Teilmodell „kritische Spannung für die Entstehung von Rissen“ kann aus den vorliegenden Materialeigenschaften und den berechneten Poreninnendrucken entschieden werden, ob es im Baustoff unter den jeweiligen konkreten Randbedingungen zu einer Rissbildung kommen kann. Zur Dehnungsberechnung wird in einem solchen Fall wiederum ein vorhandenes Modul der Software Transreac benutzt.

Das so erstellte Schädigungsmodell wurde durch Korrosionsexperimente mit verschiedenen Baustoffen und unterschiedlichen Beaufschlagungsbedingungen getestet (Kristallisationsversuche).

Ursprünglich war vorgesehen, das entstandene Schädigungsmodell auch durch Korrosionsexperimente mit Salzen verschiedener Hydratstufen zu testen (Hydratationsversuche) und Geschwindigkeitskonstanten relevanter Reaktionen zu messen. Aufgrund des Umfangs des Projektes konnten diese Arbeiten jedoch nur angetastet werden /MEI99/. Für die durchgeführten Kristallisationsversuche und deren Simulation hat sich herausgestellt, dass keine neuen reaktionskinetischen Untersuchungen notwendig wurden. Auf Wunsch eines Gutachters sollte auch der Prozess der Delayed Ettringite Formation aufgenommen werden. Aus Zeitgründen konnte auch dies nicht mehr verwirklicht werden. Bei der Beurteilung der geleisteten Arbeit bitten wir zu berücksichtigen, dass das beantragte dritte Jahr nicht genehmigt wurde.

2.2 Stand der Forschung

2.2.1 Berechnung von Poreninnendrucken

In der Literatur sind experimentelle Daten und Modelle zur Berechnung des sogenannten Kristallisationsdruckes und des Hydratationsdruckes bekannt /COR49, DEN94, DRO86, DRO93, EVA69, KNA75, NÄG92, WIN70, WIN72, WIN73, XIE92/. Schmidt-Döhl und Rostásy haben eine kritische Kurzübersicht zu dieser Thematik veröffentlicht /SCH95/. Die Berechnung dieser Drücke ist nicht auf kristalline Substanzen beschränkt. Der Begriff Kristallisationsdruck ist insofern irreführend, auch wenn er als fester Begriff eingeführt ist und auch hier verwendet wird.

Druck bei Kristallisation in einer offenen Pore

Der Kristallisationsdruck einer festen Phase in einer übersättigten Lösung kann durch folgende Gleichung beschrieben werden (linearer Wachstumsdruck nach Nägele /NÄG92/, s.a. /DRO86/, /DRO93/, /SCH95/, /XIE92/, /BRO98/, /SCHE99/):

$$P = p_s - p_s^0 = \frac{RT}{V_m} \ln \Omega \quad (1)$$

Dabei bedeuten: P Kristallisationsdruck, p_s Druck in der sich bildenden festen Phase, p_s^0 Druck in der Lösung, R allgemeine Gaskonstante, T absolute Temperatur, V_m molares Volumen der festen Phase, $\Omega = K/K^0$ wobei K das aktuelle Ionenprodukt dieser Phase und K^0 das Ionenprodukt im Gleichgewichtszustand ist (Löslichkeitsprodukt). Gleichung 1 setzt voraus, dass der Druck p_s^0 der Lösung während des Kristallisationsprozesses nicht ansteigt, also ein offenes Porensystem vorliegt. Die Gleichung 1 beruht auf einer Betrachtung des Gleichgewichts zwischen wachsendem Kristall und Lösung unter Vernachlässigung des Beitrags der Oberflächenenergie zur Veränderung des chemischen Potentials. Wie von Correns und Steinborn /COR39/, Nägele /NÄG92/ und Scherer /SCHE9/ betont wird, müssen die Verhältnisse der Grenzflächenenergien im System so gelagert sein, dass Porenlösung zwischen wachsendem Kristall und Porenwandung eindringen kann.

Druck bei Kristallisation in einer geschlossenen Pore

Im Falle einer Kristallisation in einem lösungsgefüllten, abgeschlossenen Hohlraum kann der Druck nach folgender Gleichung berechnet werden /NÄG92/:

$$P = \frac{V_{l,s} - V_l}{V_{l,s} \cdot \beta} + P_0 \quad (2)$$

mit $V_{l,s}$ Volumen von Lösung und Kristall im Gleichgewicht, V_l Volumen der übersättigten Lösung, β Kompressibilitätskoeffizient und P_0 Atmosphärendruck. Kristallisationsprozesse in geschlossenen Poren sind in mineralischen Baustoffe sicherlich die Ausnahme. Deshalb wird dieser Fall in der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.

Druck bei Kristallisation in miteinander verbundenen Poren mit verschiedenem Radius

Die bisherigen Aussagen beziehen sich auf die Kristallisationsprozesse in einem Hohlraum. In mineralischen Baustoffen liegt jedoch ein System miteinander verbundener Poren verschiedener Radien vor. In diesem Fall treten weitere Effekte auf, die den Kristallisationsdruck beeinflussen und auf die porenradienabhängige Oberflächenenergie der sich bildenden festen Phasen zurückzuführen sind.

Das Problem wurde von Everett /EVE61/ im Zusammenhang mit der Eisbildung in Böden untersucht. Everett weist zunächst darauf hin, dass in Materialien mit offenen Porensystemen die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren nicht die entscheidende Ursache für die Frostschädigung ist. Man erhält ähnliche Zerstörungen auch mit Flüssigkeiten, die sich beim Gefrieren zusammenziehen.

Everett stellt dar, dass das chemische Potential sich bildender Eiskristalle in einem porösen Festkörper von ihrer spezifischen Oberfläche und damit vom Porenradius abhängt. Die Kristallisation in Poren mit größerem Radius ist deshalb gegenüber der Kristallisation in Poren mit kleinerem

Radius energetisch bevorzugt. Everett konnte aus dieser Überlegung den Schluß ziehen, dass ein in einer Pore entstehender Eiskristall zunächst nicht in einmündende kleinere Poren hinauswachsen wird. Ein Hinauswachsen in einmündende kleinere Poren beginnt erst dann, wenn das chemische Potential durch die einsetzende Druckerhöhung im Festkörper (Kristallisationsdruck und Gegendruck der Porenwandung) dem chemischen Potential entspricht, das ein entsprechender Kristall in der kleineren Pore hätte. So lange dies nicht gegeben ist, wächst der Kristall gegen den Druck der Porenwandung weiter, wobei er Wasser aus den kleineren Poren an sich zieht. Everett hat die folgende Gleichung zur Berechnung des Kristallisationsdruckes abgeleitet. Sie beruht auf einer Betrachtung des Gleichgewichtes zwischen Eis in einer großen Pore und einem damit verbundenem Eiskristall der in eine kleinere Pore einwächst.

$$P = 2\sigma \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r} \right) \quad (3)$$

mit σ der Oberflächenspannung zwischen Feststoff und Lösung und r bzw. R die Radien zweier verbundener Poren.

Die Prozesse der Materialschädigung durch Eisbildung und durch die Ausfällung von gelösten Salzen weisen trotz einiger Unterschiede viele Übereinstimmungen auf. Dieses Modell wurde deshalb von Fitzner und Snethlage auf die Kristallisation von Salzen in Natursteinen übertragen /FIT82/. Ähnliche Berechnungen wurden von Franke und Schumann für Ziegel angestellt /FRA94/.

Berechnung des Hydratationsdruckes

Hydratationsdrücke entstehen, wenn Salze in mehreren Hydratstufen existieren und im vorliegenden Temperatur- bzw. Feuchteintervall unter behinderter Volumenvergrößerung Übergänge zum wasserreicheren Hydrat auftreten. Sie lassen sich durch folgende Gleichung beschreiben /NÄG92, WIN70, WIN73, MOR33/:

$$P = \frac{nRT}{V_{m,h} - V_{m,0}} \ln \frac{P_w}{P'_w} \quad (4)$$

Dabei bedeuten: P Hydratationsdruck, n Stoffmenge Wasser die von einem Mol der hydratisierenden Substanz während der Reaktion verbraucht wird, R allgemeine Gaskonstante, T absolute Temperatur, $V_{m,h}$ und $V_{m,0}$ molare Volumina der hydratisierten bzw. unhydratisierten Substanz, P_w und P'_w Dampfdruck des Wassers bzw. des hydratisierten Feststoffes.

Für eine exakte Berechnung müssen die Fugazitäten anstatt der Dampfdrücke berücksichtigt werden. /SCH95/

2.2.2 Kritische Spannung für die Entstehung von Rissen

Die durch Kristallisations- und Hydratationsdrücke hervorgerufenen Spannungen sind im Gegensatz z.B. zu Temperaturspannungen an Treibzentren gebunden und damit lokaler Art. Welcher Poreninnendruck zu ersten Rissbildungen führt (kritische Spannung) muss von der Umgebung des Treibzentrums abhängig sein. In erster Näherung kann diese Spannung über ein Modell berechnet werden, das die Pore, in der sich die Kristallisation vollzieht, als dickwandiges Rohr beschreibt. Nach Bentrup /BEN92/ und Girkmann /GIR78/ lässt sich die maximale Zugspannung in der Po-

renwandung (Rohr) $\sigma_{z,\max}$ in Abhängigkeit vom Innendruck über die folgende Gleichung berechnen:

$$\sigma_{z,\max} = p_i \cdot \frac{1 + \frac{r_i^2}{r_a^2}}{1 - \frac{r_i^2}{r_a^2}} \quad (5)$$

p_i ist der Poreninnendruck, r_i der Radius der freien Porenöffnung und r_a der Radius der äußeren Zylinderwandung. Man kann erkennen, daß ein direkter Vergleich zwischen dem Kristallisations- bzw. Hydratationsdruck und der Materialfestigkeit nur möglich ist, wenn die Dicke des ungestörten Wandmaterials deutlich größer ist als der Durchmesser der Neubildung. Eine detailliertere Betrachtung des Modells „dickwandiges Rohr“ auch im Vergleich mit FEM-Berechnungen folgt weiter unten.

Zu dem Problem finden sich auch bruchmechanische Ansätze, wie sie z.B. von Sellier et al. /SEL95/ auf das Alkalitreiben angewandt wurden.

2.2.3 Berechnung von Treibdehnungen

Bentrup /BEN92/ hat im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Prüfung der Frostwiderstandsfähigkeit von Ziegeln eine Beziehung zwischen einer aufgezwungenen Volumendehnung $\Delta V/V_0$ und dem auftretendem Poreninnendruck p_i abgeleitet. Er erhält:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{1}{1 - \beta \cdot p_i} \left[\left(\frac{p_i}{E} \cdot \left(\frac{P \cdot (1 - \mu) + (1 + \mu)}{1 - P} \right) + 1 \right)^2 - 1 + \beta \cdot p_i \right] \quad (6)$$

mit β der Kompressibilität, μ der Querkontraktionszahl, E dem Elastizitätsmodul und P der Porosität.

Diese Gleichung setzt voraus, dass die Poren vollständig gefüllt sind, was z.B. bei der Ettringitbildung nicht der Fall ist. Außerdem wird linear elastisches Materialverhalten zugrundegelegt, was im Falle einer Treibrißbildung ebenfalls nicht der Fall ist. Die Gleichung ist deshalb nur sehr eingeschränkt verwendbar.

Von Schmidt-Döhl /SCH96/ wurde ein Dehnungsmodell für das Ettringittreiben von Beton entwickelt. Dabei wird das neu hinzugekommene Ettringitvolumen proportional zu der volumenbezogenen Oberfläche auf die einzelnen Poren verteilt, in denen eine Ettringitneubildung möglich ist. Die makroskopische Dehnung des Materials wird ermittelt, indem das über das vorhandene Volumen der einzelnen Porenklassen hinausgehende Ettringitvolumen aufaddiert wird. Dieses Modell beruht darauf, dass die Ettringitbildung eine heterogene Reaktion ist, an der die Porenflüssigkeit und feste Phasen der Porenwandungen beteiligt sind. Bei einer solchen Reaktion ist der Stoffumsatz pro Zeit sehr stark abhängig von der auf das Porenvolumen bezogenen Oberfläche der Porenwandung. Das Modell steht in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass während eines Ettringittreibens nur in Teilbereichen der messbaren Porenradienverteilung eine Auffüllung des Porenraums zu beobachten ist.

2.2.4 Fazit zum Stand der Forschung

Man kann nicht davon sprechen, dass mit einer der Gleichungen 1 bis 4 der tatsächliche Kristallisationsdruck eines Salzes in einem porösen Werkstoff berechnet werden kann. Die Gleichungen

beschreiben verschiedene Komponenten des Kristallisationsdruckes und standen zur Zeit der Antragsstellung völlig unverbunden nebeneinander. Für einige gemessene Porenradienverteilungen sowie unter der Annahme bestimmter Übersättigungen, Temperaturen und relativer Luftfeuchten sind mit den Gleichungen 1 bis 4 Drücke berechnet worden. Man kennt also den Größenordnungsbereich, innerhalb dessen sich der Kristallisations- und Hydratationsdruck theoretisch bewegen kann. Die Berechnung dieser Drücke ist bisher aber nicht im Zusammenhang mit dem tatsächlichen Wärme-, Feuchte- und Stoffhaushalt eines Bauteils betrachtet worden. Eine zeit-, orts- und porenradienabhängige Berechnung der durch Kristallisations- und Hydratationsvorgänge hervorgerufenen Drücke in einem Bauteil war nicht möglich. Das gleiche gilt für die durch solche Drücke hervorgerufenen lokalen Spannungen und die Möglichkeit einer Aussage, ob es durch diese zu einer Rissbildung kommt.

2.3 Neu entwickeltes Schädigungsmodell

2.3.1 Berechnung von Poreninnendrücken

Die für mineralische Baustoffe relevanten Ansätze zur Berechnung von Poreninnendrücken beruhen auf thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtungen. Zuerst werden deshalb die entsprechenden Grundlagen kurz behandelt.

2.3.1.1 Grundlagen

Ausgangspunkt für entsprechende Betrachtungen ist die Gibbs'sche Energie bzw. das chemische Potential einer Spezies i . Dieses ist die Ableitung der Gibbs'schen Energie nach der Stoffmenge.

$$\mu_i = \partial G_i / \partial n_i \quad (7)$$

μ - chemisches Potential
 G - Gibbs'sche Energie
 n - Stoffmenge

Das chemische Potential einer Spezies i bei einem bestimmten Druck und Temperatur lässt sich berechnen über:

$$\mu_i^{P,T} = \mu_{i,St}^{P,T} + R \cdot T \cdot \ln a \quad (8)$$

T - Temperatur

P - Druck

$\mu_{i,St}$ - Standardpotential der Spezies i

R - allgemeine Gaskonstante

$a_i = x_i \cdot \gamma_i$ im Falle eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit (i.f. als Aktivität bezeichnet)

$a_i = m_i \cdot \gamma_i$ im Falle einer in einer Flüssigkeit gelösten Spezies (i.f. als Aktivität bezeichnet)

$a_i = f_i$ im Falle eines Gases (i.f. als Aktivität bezeichnet)

x - Molenbruch einer Spezies in einer Mischphase

γ - Aktivitätskoeffizient

m - Molalität (Mol pro kg Lösungsmittel)

f - Fugazität

Die Ableitung der obigen Gleichung ergibt:

$$d\mu_i^{P,T} = d\mu_{i,St}^{P,T} + (R \cdot \ln a_i) dT + R T d \ln a_i \quad (9)$$

Das chemische Potential ist eine Funktion des Druckes, der Temperatur und der Oberfläche. Die Bildung des totalen Differentials führt zu folgender Gleichung.

$$d\mu_i = V_{m,i} dP_i - S_{m,i} dT_i + \sigma_{mol,i} dA_i \quad (10)$$

V_m - molares Volumen

S_m - molare Entropie

σ_{mol} - molare Oberflächenspannung

A - Oberfläche

Ein Gleichgewicht ist dadurch gekennzeichnet, dass die Gibbs'sche Energie der Reaktanden gleich der Gibbs'schen Energie der Reaktionsprodukte ist, d.h. durch die ablaufenden Hin- und Rückreaktionen wird kein Energieumsatz erzielt.

$$\Delta G_{\text{Reaktion}} = 0 \quad (11)$$

Damit äquivalent ist der Ausdruck:

$$\sum n_R \mu_R - \sum n_P \mu_P = 0 \quad (12)$$

R - Reaktanden

P - Reaktionsprodukte

n - stöchiometrische Koeffizienten

Im Gleichgewicht gilt außerdem

$$d\mu_P = \sum n_R d\mu_R \quad (13)$$

2.3.1.2 Ableitung einer weiterentwickelten Gleichung

Jede der bekannten Gleichungen zur Berechnung von Kristallisations- und Hydratationsdrücken lässt sich unter Berücksichtigung bestimmter Vereinfachungen aus den o.a. Grundlagen ableiten. Erstes Ziel des Projektes war es, eine für alle Prozesse gültige Gleichung zu erstellen, aus der die bekannten Formeln unter Zugrundelegung dieser Vereinfachungen herzuleiten sind.

Die Situationen, die Kristallisations- oder Hydratationsdrücke hervorbringen können, sind dadurch gekennzeichnet, dass ein Festkörper P (dies ist das Druck ausübende Reaktionsprodukt) im Gleichgewicht steht mit einer Menge anderer Spezies, bestehend aus den Flüssigkeiten, Gasen und gelösten Teilchen R und den Festkörpern R^* . Es gilt dementsprechend die folgende Gleichung:

$$n_P d\mu_P = \sum n_R d\mu_R + \sum n_{R^*} d\mu_{R^*} \quad (14)$$

Ersetzt man $d\mu_P$ des Reaktionsproduktes und $d\mu_{R^*}$ der sonstigen festen Spezies durch Gleichung 10 und $d\mu_R$ der flüssigen und gelösten Spezies durch Gleichung 9 erhält man: (15)

$$n_P (V_{m,P} dP_P - S_{m,P} dT_P + \sigma_{mol,P} dA_P) = \sum n_R (d\mu_{R,Sl}^{P,T} + R \ln a_R dT_R + R T d \ln a_R) + \sum n_{R^*} (V_{m,R^*} dP_{R^*} - S_{m,R^*} dT_{R^*} + \sigma_{mol,R^*} dA_{R^*})$$

Da für die Berechnung von Kristallisations- und Hydratationsdrücken nur Zustände mit konstanter Temperatur betrachtet werden müssen und die flüssigen und gasförmigen Spezies in einem offenen Porensystem unter konstantem Druck verbleiben vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$n_p V_{m,P} dP_P + n_p \sigma_{mol,P} dA_P = R T \sum (n_R d \ln a_R) + \sum n_{R^*} (V_{m,R^*} dP_{R^*} + \sigma_{mol,R^*} dA_{R^*}) \quad (16)$$

Eine Umstellung führt zu der folgenden Gleichung: (17)

$$dP_P = (R T \sum (n_R d \ln a_R) + \sum (n_{R^*} \sigma_{mol,R^*} dA_{R^*}) - \sigma_{mol,P} n_p dA_P + \sum (n_{R^*} V_{m,R^*} dP_{R^*})) / (V_{m,P} n_p)$$

Die Integration führt zu folgender, unter den o.g. Einschränkungen allgemeingültigen Gleichung:

$$\Delta P_P = (R T \sum (n_R \ln a_R/a_R^0) + \sum (n_{R^*} \sigma_{mol,R^*} \Delta A_{R^*}) - \sigma_{mol,P} n_p \Delta A_P + \sum (n_{R^*} V_{m,R^*} \Delta P_{R^*})) / (V_{m,P} n_p)$$

wobei: (18)

ΔP – Kristallisationsdruck = Druck des Festkörpers – Druck im umgebenden Fluid

ΔA – Veränderung der Oberfläche zwischen zwei relevanten Grenzzuständen

a_R/a_R^0 – Verhältnis der Aktivitäten der flüssigen, gasförmigen oder gelösten Reaktanden in zwei relevanten Grenzzuständen

Im Falle des treibenden Reaktionsproduktes ist $\Delta A_P = A_P$ (19)

Eine Umstellung ergibt:

$$\Delta P_P = R T \sum (n_R \ln a_R/a_R^0) / (V_{m,P} n_p) + \sum (n_{R^*} \sigma_{mol,R^*} \Delta A_{R^*}) / (V_{m,P} n_p) - \sigma_{mol,P} n_p A_P / (V_{m,P} n_p) + \sum (n_{R^*} V_{m,R^*} \Delta P_{R^*}) / (V_{m,P} n_p) \quad (20)$$

In runden, unendlich langen Poren beträgt die Oberfläche A gleich $2 \pi r l$ und das Porenvolumen V gleich $\pi r^2 l$. A/V des Porenninnenraums ist damit gleich $2/r_1$, wobei r_1 der Porenradius ist. Das gleiche gilt für halbkugelförmig in eine Pore einwachsende Kristalle. Ersatz von $A_P / (V_{m,P} n_p)$ durch $2/r_{1,P}$ liefert:

$$\Delta P_P = R T \sum (n_R \ln a_R/a_R^0) / (V_{m,P} n_p) + \sum (n_{R^*} \sigma_{mol,R^*} \Delta A_{R^*}) / (V_{m,P} n_p) - \sigma_{mol,P} n_p 2 / r_{1,P} + \sum (n_{R^*} V_{m,R^*} \Delta P_{R^*}) / (V_{m,P} n_p) \quad (21)$$

Wächst dieselbe Spezies in zwei Poren mit verschiedenen Radien muß ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden Kristallen betrachtet werden, wobei der Kristall in der großen Pore r_1 unter Druckspannung stehen kann und der Kristall in der kleineren Pore mit dem Radius r_2 den Druck des umgebenden Fluids annimmt. Aus dem Term $\sum (n_{R^*} \sigma_{mol,R^*} \Delta A_{R^*}) / (V_{m,P} n_p)$ kann dann der Summand $(n_p \sigma_{mol,P} \Delta A_P) / (V_{m,P} n_p)$ ausgegliedert werden. ΔA_P entspricht wieder A_P . $A_P / (V_{m,P} n_p)$ kann dann wie oben gezeigt durch $2/r_{2,P}$ ersetzt werden. Es ergibt sich:

$$\Delta P_P = R T \sum (n_R \ln a_R/a_R^0) / (V_{m,P} n_p) + \sum (n_{R^*} \sigma_{mol,R^*} \Delta A_{R^*}) / (V_{m,P} n_p) + \sigma_{mol,P} n_p 2 / r_{2,P} - \sigma_{mol,P} n_p 2 / r_{1,P} + \sum (n_{R^*} V_{m,R^*} \Delta P_{R^*}) / (V_{m,P} n_p) \quad (22)$$

Eine weitere Umformung ergibt:

$$\Delta P_P = R T \sum (n_R \ln a_R/a_R^0) / (V_{m,P} n_p) + \sum (n_{R^*} \sigma_{mol,R^*} \Delta A_{R^*}) / (V_{m,P} n_p) + 2 \sigma_{mol,P} n_p (1/r_{2,P} - 1/r_{1,P}) + \sum (n_{R^*} V_{m,R^*} \Delta P_{R^*}) / (V_{m,P} n_p) \quad (23)$$

Die Druckunterschiede ΔP_{R^*} in den festen Reaktionsprodukten sind entweder Null oder sie entsprechen dem Druckunterschied im Reaktionsprodukt ΔP_p . Im ersten Fall vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\Delta P_p = R T \sum (n_R \ln a_{R/a_R^0}) / (V_{m,P} n_p) + \sum (n_{R^*} \sigma_{mol,R^*} \Delta A_{R^*}) / (V_{m,P} n_p) + 2 \sigma_{mol,P} n_p (1/r_{2,P} - 1/r_{1,P}) \quad (24)$$

Im zweiten Fall ergibt sich folgende Gleichung:

$$\Delta P_p = R T \sum (n_R \ln a_{R/a_R^0}) / (V_{m,P} n_p - \sum (n_{R^*} V_{mR^*})) + \sum (n_{R^*} \sigma_{mol,R^*} \Delta A_{R^*}) / (V_{m,P} n_p - \sum (n_{R^*} V_{mR^*})) + 2 \sigma_{mol,P} n_p (1/r_{2,P} - 1/r_{1,P}) V_{m,P} n_p / (V_{m,P} n_p - \sum (n_{R^*} V_{mR^*})) \quad (25)$$

Die Gleichungen zeigen, dass sich der Kristallisationsdruck additiv aus verschiedenen möglichen Komponenten zusammensetzt. Voraussetzung für die Anwendung der Gleichungen und die Entstehung eines Kristallisationsdruckes ist, dass eine Übersättigung vorhanden ist und diese durch die Kristallisation selbst nicht vollständig abgebaut wird. Dies gilt für jeden einzelnen der additiven Terme auch wenn das Maß der Übersättigung nur einen der Terme in seiner Quantität bestimmt.

Aus den vorgestellten Gleichungen lassen sich durch weitere Vereinfachungen die gängigen Gleichungen für Kristallisations- und Hydratationsdrücke ableiten. Dies wird in den folgenden Kapiteln gezeigt.

2.3.1.3 Ableitung der bekannten Gleichung für den Kristallisationsdruck in einer offenen Pore

Im Falle einer Kristallisation in einer offenen Pore ist die Situation dadurch gekennzeichnet, dass ein gegen die Porenwandung andrückender Festkörper im Gleichgewicht steht mit einer übersättigten Lösung, die einen anderen Druck besitzt, i.d.R. Atmosphärendruck.

Geht man vereinfachend davon aus, dass kein fester Reaktand vorhanden ist und vernachlässigt man den Einfluß einer sich verändernden Oberfläche A vereinfacht sich Gleichung 24 zu:

$$\Delta P_p = R T / (V_{m,P} n_p) \sum n_R \ln a_{R/a_R^0} \quad (26)$$

Über folgenden Zwischenschritt /XIE92/:

$$\Delta P_p = R T / (V_{m,P} n_p) \ln \Pi (a_{R/a_R^0})^{n_R} \quad (27)$$

gelangt man zu:

$$\Delta P_p = R T / (V_{m,P} n_p) \ln (K/K^0) \quad (28)$$

wobei K als aktuelles Ionenprodukt des Reaktionsproduktes und K^0 als das entsprechende Ionenprodukt im Gleichgewichtszustand (Löslichkeitsprodukt) interpretiert werden kann. Setzt man $n_p = 1$ Mol ist dies die bekannte Gleichung für den Kristallisationsdruck in einer offenen Pore. Die ursprüngliche Gleichung von Correns und Steinborn aus dem Jahr 1939 enthält noch weitere Vereinfachungen, indem sie auf die Konzentrationen und nicht auf die Aktivitäten zurückgreift (s. /SCH95/).

Wird die Veränderung der Oberfläche ΔA_p des festen Reaktionsproduktes nicht vernachlässigt erhält man folgende Gleichung, die schon von Deng und Tang /DEN94/ abgeleitet wurde.

$$\Delta P_P = R T / (V_{m,P} n_p) \ln (K/K^0) - \sigma_{mol,P} \Delta A_P / V_{m,P} \quad (29)$$

2.3.1.4 Ableitung der bekannten Gleichung des Druckes bei Kristallisation in miteinander verbundenen Poren mit verschiedenem Radius

Für die Gleichung des Kristallisationsdruckes in miteinander verbundenen Poren mit unterschiedlichem Radius nach Everett muß das Gleichgewicht zwischen einem festen Reaktionsprodukt in einer Pore unter erhöhtem Druck und dem Feststoff der in eine Pore mit kleinerem Radius hineinwächst betrachtet werden. Vernachlässigt man den nach Gleichung 24 sich ergebenden Einfluß der Übersättigung gegenüber dem Einfluß der Kristalloberfläche auf das chemische Potential und liegen keine weiteren festen Phasen als nur die treibende Spezies vor vereinfacht sich Gleichung 24 zu:

$$\Delta P_P = 2 \sigma_{mol,P} (1/r_{2,P} - 1/r_{1,P}) \quad (30)$$

Dies ist die Gleichung von Everett.

2.3.1.5 Ableitung der bekannten Gleichung des Hydratationsdruckes

Im Falle einer Hydratation ist die Situation dadurch gekennzeichnet, dass ein Festkörper und Wasserdampf im Gleichgewicht stehen mit einer hydratisierten Spezies. Die Gasphase steht unter Normaldruck. Vernachlässigt man den Einfluß einer sich verändernden Oberfläche A und des Einflusses gelöster Teilchen, ersetzt die Wasserdampfugazität $f = a_R$ durch den Wasserdampfpartialdruck p_w , nimmt an, dass nur ein festes Ausgangsprodukt vorhanden ist, wobei ein Mol des festen Ausgangsproduktes ein Mol der hydratisierten Spezies ergeben und nimmt ferner an, dass die Druckdifferenz im festen Ausgangsprodukt ΔP_{R^*} gleich ΔP_P ist, vereinfacht sich Gleichung 25 zu:

$$\Delta P_P = R T \sum n_R \ln (p_w/p_w^0) / (V_{m,P} - V_{m,R^*}) \quad (31)$$

Diese Gleichung liefert unmittelbar die bekannte Gleichung für den Hydratationsdruck.

2.3.2 Kritische Spannung für die Entstehung von Rissen

Poreninnendrucke verursachen keinen homogenen Spannungszustand sondern rufen auf mikroskopischer Ebene sehr lokal begrenzte Spannungen hervor. Poreninnendrucke sind deshalb noch kein ausreichendes Kriterium um zu beurteilen, welche makroskopischen Auswirkungen ein Treibprozess auf einen Baustoff hat, insbesondere im Hinblick auf eine mögliche Rissbildung. Man benötigt ein Modell, das aus den Poreninnendrucken, der Geometrie des Porensystems sowie den Festigkeiten auf mikroskopischer Ebene (Zugfestigkeit von Porenwandungen) vorhersagt, ob es zu einer Reißbildung kommt oder nicht. Als Versagenskriterium darf dabei nicht ein Durchreißen eines Bauteils angesetzt werden, sondern das Einsetzen einer Rissbildung. Jedes Treibmineral das auf mikroskopischer Ebene eine Rissbildung auslösen kann, kann große nichtelastische Dehnungen verursachen. Aufgabe des Spannungsmodells ist es aber nur, eine Aussage darüber zu treffen, ob eine Phasenneubildung überhaupt treibend wirken kann, also eine solche mikroskopische Rissbildung auslösen kann.

Der Frage welche Spannungen in realen Porengefügen durch Poreninnendrucke ausgelöst werden, wurde im Rahmen der Forschungsarbeit i.w. in Form zweier aufeinander aufbauenden Entwurfsarbeiten der beiden Studenten Jens Spamer /SPA96/ und Jens Mühlmann /MÜH99/ nachgegangen.

Untersucht wurden mit den Modellen unterschiedliche Gesamtporositäten und der Einfluß unterschiedlicher Porengrößenverteilungen und Randbedingungen auf die ertragbaren Poreninnendrucke.

2.3.2.1 Modell des dickwandigen Rohres

Ausgangspunkt für die Berechnung der von einem porösen Baustoff ertragbaren Poreninnendrucke war in der Arbeit von Spamer das Modell eines dickwandigen Rohres. Bei der Anwendung dieses Modells auf die hier vorliegende Fragerstellung wurde davon ausgegangen, dass sich im Inneren einer Pore (entspricht dem Rohr) ein Druck aufbaut. Die Pore wird von einem Feststoffgerüst umgeben, das bis zur nächsten Pore eine bestimmte Dicke aufweist (entspricht der Rohrwandung). Die nächste Pore (entspricht der Umgebung des Rohres) kann über die Steifigkeit des Baustoffes oder Treibprozesse in einer Nachbarpore ebenfalls einen gewissen Druck ausüben (entspricht dem Außendruck des Rohres).

Die Theorie zur Berechnung der Spannungen in dickwandigen Rohren wurde von Spamer aus /GÖL/ entnommen. Die Lösung der dort aufgestellten Differentialgleichungen führt zu den Spannungsverteilungen im Zylinderkoordinatensystem:

$$\sigma_z = \frac{p_i \cdot r_i^2 - p_a \cdot r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} \quad (32)$$

$$\sigma_r = \frac{p_i \cdot r_i^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \left(1 - \frac{r_a^2}{r^2}\right) - \frac{p_a \cdot r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \left(1 - \frac{r_i^2}{r^2}\right) \quad (33)$$

$$\sigma_\varphi = \frac{p_i \cdot r_i^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \left(1 + \frac{r_a^2}{r^2}\right) - \frac{p_a \cdot r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \left(1 + \frac{r_i^2}{r^2}\right) \quad (34)$$

Der Ort der Spannung im Rohrquerschnitt wird durch die Laufvariable r in radialer Richtung gekennzeichnet. Bei einem an den Enden unverschlossenem Rohr ist $\sigma_z = 0$. Die Hauptspannungen des ebenen Spannungszustandes ergeben sich aus der Tangentialspannung $\sigma_\varphi = \sigma_1$ und der Radialspannung $\sigma_r = \sigma_3$. Grenzen dieser Lösungen liegen in der Annahme einer linear-elastischen Spannungs-Dehnungs-Beziehung und eines ebenen Verzerrungszustandes in einem sehr langen dickwandigen Rohr /MÜH99/. p_i und p_a stellen den Innen- bzw. Außendruck im Rohr dar. r_i und r_a sind der Innen- und Außenradius.

Spamer benutzte folgende Definitionen:

- r_1 Innendurchmesser des dickwandigen Rohres (Poren mit Treibkern und Poreninnendruck)
- r_2 Radius einer zweiten, benachbarten Pore

Spamer ermittelte mit diesem Modell des dickwandigen Rohres folgende Ergebnisse:

Fall 1: r_1 ist kleiner als r_2

In diesem Fall haben die Porosität, der Außendruck und das Radienverhältnis nur einen geringen Einfluß auf den ertragbaren Poreninnendruck. Bei der einaxialen Belastung entspricht der Innendruck in etwa der angenommenen maximalen Zugspannung, im ebenen und im triaxialen Spannungszustand werden ca. 50 bis 60 % erreicht.

Fall 2: r_1 ist größer als r_2

Mit steigender Porosität bzw. bei fallendem Verhältnis r_1/r_2 steigt der Einfluß des Porenaußendrucks. Ohne Annahme eines Außendrucks liegen die ertragbaren Innendrucke unter denen nach Fall 1. Mit maximalem Außendruck liegen sie darüber. Es ist also von großer Bedeutung, ob sich ein „Porenaußendruck“ aufbaut bzw. wie schnell dieser durch viskoelastische Verformungen abgebaut wird.

2.3.2.2 FEM-Modell

Von Mühlmann wurde das Problem anschließend mit Hilfe der FEM-Methode mit dem Programm ANSYS untersucht. Dazu wurde zunächst ein zweidimensionales Baustoffmodell entwickelt, wozu aufgrund seiner Eigenschaften jedoch das Beton-3-D Element SOLID65 benutzt wurde. Dieses Modell bildete das Porensystem in einer Ebene in vereinfachter Form ab. Die wesentliche Vereinfachung bestand darin, dass das Porensystem durch lediglich zwei unterschiedliche Zylinderporengrößen dargestellt wurde. Die folgende Abbildung zeigt das FEM-Modell mit Ergebnissen eines Rechenlaufes.

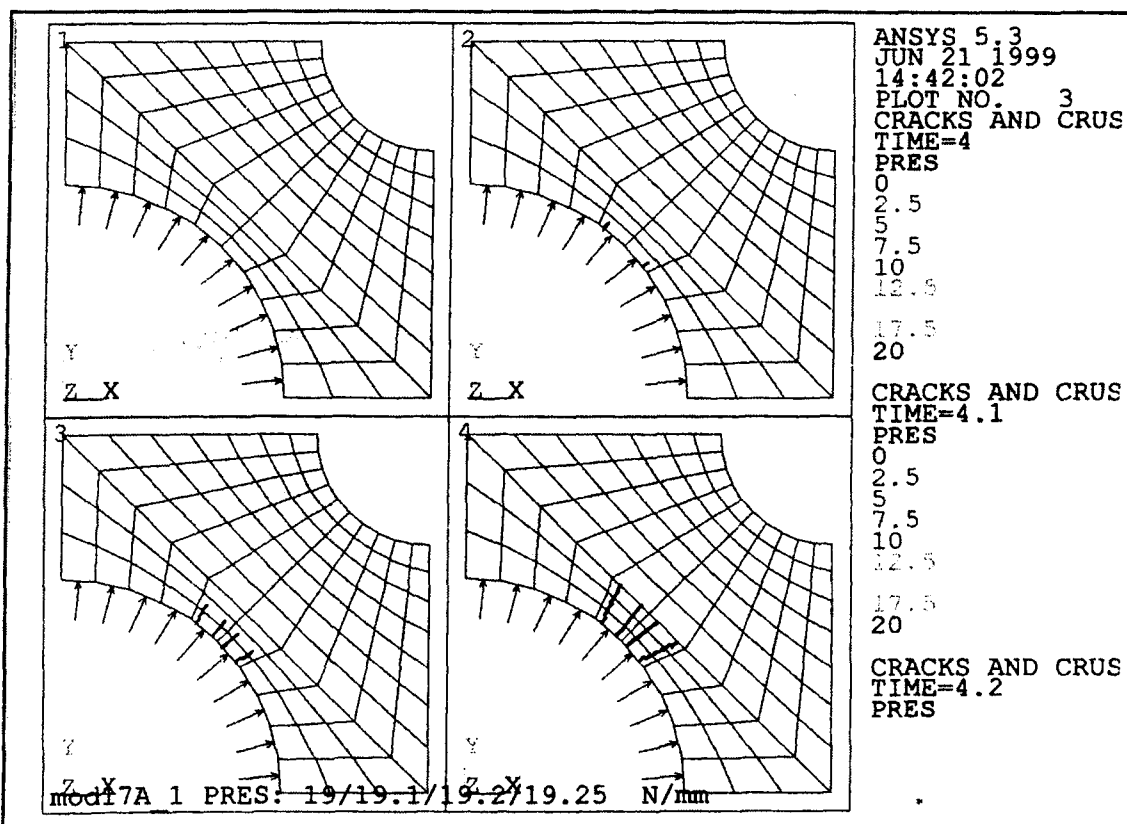


Abb. 1: FEM-Modell mit Ergebnissen eines Rechenlaufes, aus /MÜH99/

Die Poreninnendrucke wurden als Oberflächenlasten auf die Porenninnenwände aufgebracht. Die Rechenläufe wurden bis zum Kollabieren des Systems gefahren. Für die Werkstoffeigenschaften im Festkörpergerüst zwischen den Poren wurde folgende Daten angesetzt. Details zum Analysetyp, Lösungsverfahren und den Konvergenzkriterien können aus /MÜH99/ entnommen werden.

Tab. 1: Angesetzte Werkstoffkenngrößen im Festkörpergerüst zwischen den Poren in den durchgeführten FEM-Analysen

Werkstoffkenngrößen	Wert
E-Modul	Isotrop 10.000 N/mm ²
Querdehnzahl	Isotrop 0,18
Einaxiale Zugfestigkeit	45 N/mm ²
Einaxiale Druckfestigkeit	240 N/mm ²
Schubübertragungskoeffizient für einen offenen Riß	0,1
Schubübertragungskoeffizient für einen geschlossenen Riß	0,2

Zunächst wurde dieses FEM-Modell dazu benutzt, die Ergebnisse von Spamer am dickwandigen Rohr nachzurechnen. Das dickwandige Rohr wurde dazu in folgender Weise in das zweidimensional periodische FE-Netz eingepasst:

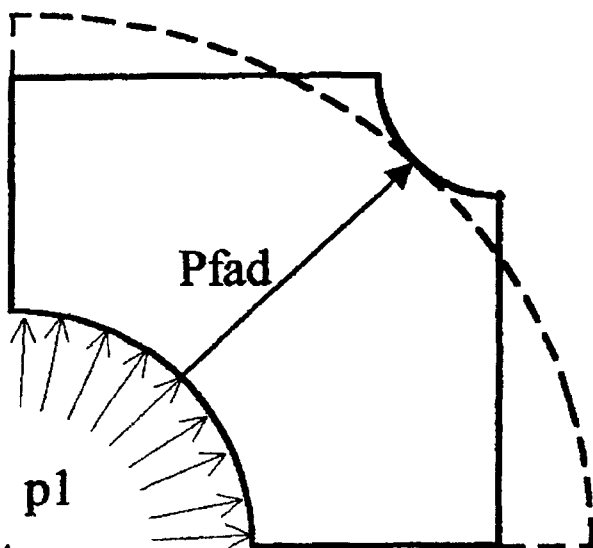


Abb. 2: Dickwandiges Rohr im FE-Netz, aus /MÜH99/

Die FEM-Berechnung zeigte das zu erwartende Ergebnis, dass die größten Spannungen als tangentielle Zugspannungen an der Porenwandung der treibenden Pore auftreten. Die berechneten Spannungen über den Radius r waren bei der FEM-Berechnung und beim dickwandigen Rohr ähnlich, wobei die FEM-Berechnung unter verschiedenen Randbedingungen z.T. etwa 25 % größere maximale Zugspannungen ergab. Wie in /SPA96/ wurden dabei zwei Varianten betrachtet: Variante A „Freie Ränder“ ist dem dickwandigen Rohr ohne Außendruck ähnlich. Variante B „Festgehaltene Ränder“ entspricht dem dickwandigen Rohr mit Außendruck.

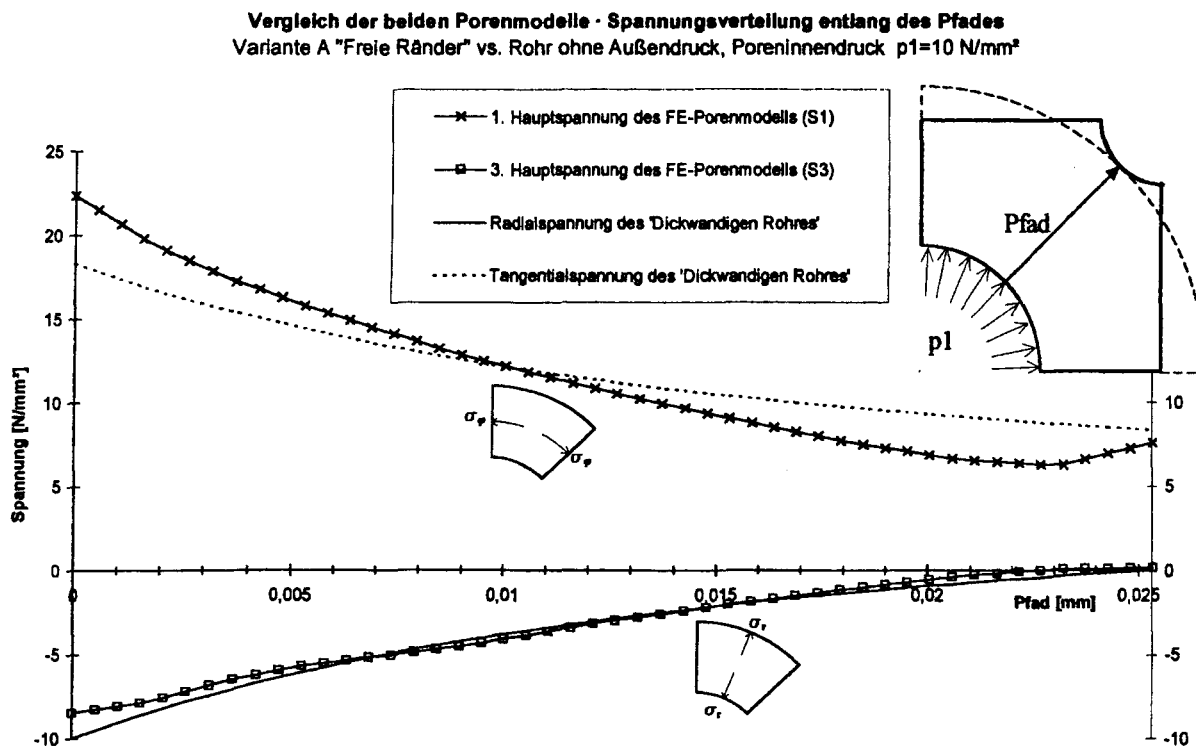


Abb. 3: Vergleich der Spannungsverteilungen in der Modellvariante A „Freie Ränder“, aus /MÜH99/

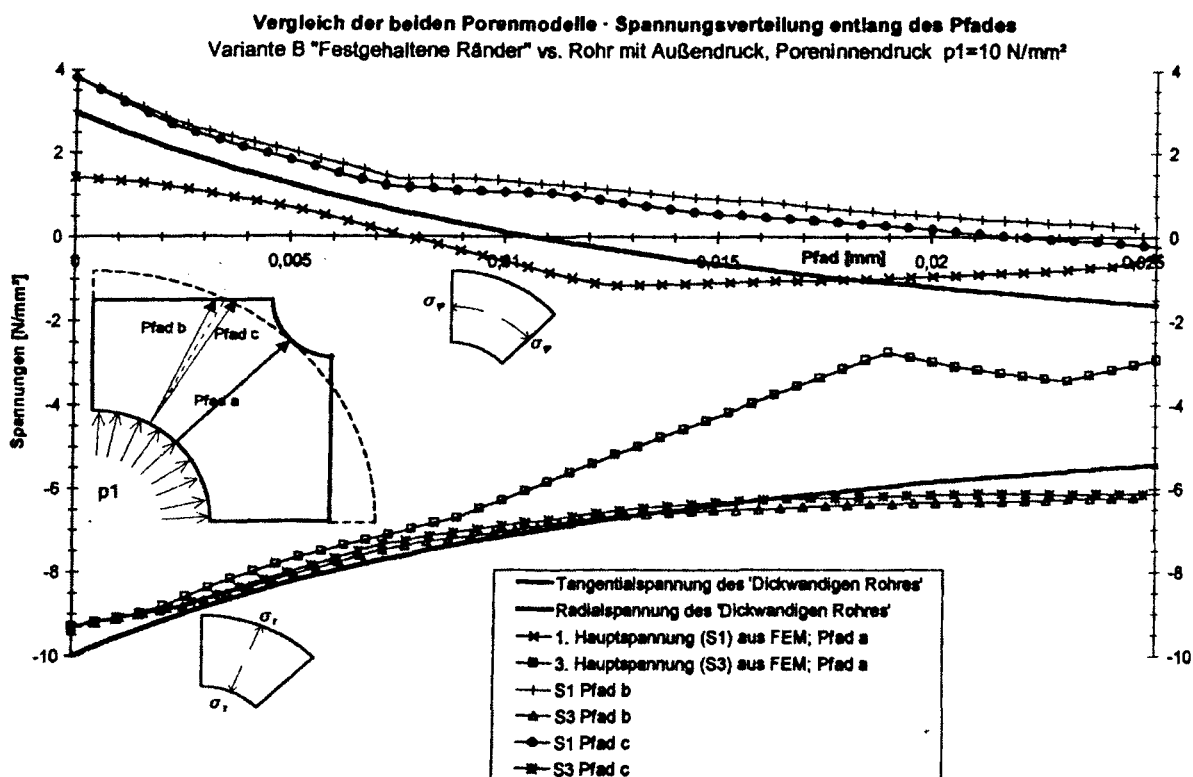


Abb. 4: Vergleich der Spannungsverteilungen in der Modellvariante B „Festgehaltene Ränder“, aus /MÜH99/

Mühlmann hat anhand ausgewählter Beispiele aufgezeigt, bei welchen Poreninnendrucke ein Versagen des Feststoffgerüsts im Sinne eines Auftretens erster Risse (s.o.) mit verschiedenen Modellen und Versagenskriterien bei einer Zugfestigkeit des Feststoffgerüsts von 45 N/mm^2 auftritt:

Variante A „Freie Ränder“/dickwandiges Rohr ohne Außendruck

- Dickwandiges Rohr: Überschreiten der Tangentialspannung $\sigma_\phi \geq 45 \text{ N/mm}^2$ bei Poreninnendruck $24,6 \text{ N/mm}^2$
- Dickwandiges Rohr: Überschreiten der v. Mises-Vergleichsspannung $\sigma_v \geq 45 \text{ N/mm}^2$ im ebenen Spannungszustand bei Poreninnendruck $18,1 \text{ N/mm}^2$
- Dickwandiges Rohr: Überschreiten der v. Mises-Vergleichsspannung $\sigma_v \geq 45 \text{ N/mm}^2$ im räumlichen Spannungszustand bei Poreninnendruck $18,3 \text{ N/mm}^2$
- Erste Risse nach der FE-Analyse bei Poreninnendruck $19,1 \text{ N/mm}^2$

Variante B „Festgehaltene Ränder“/dickwandiges Rohr mit Außendruck

- Dickwandiges Rohr: Überschreiten der Tangentialspannung $\sigma_\phi \geq 45 \text{ N/mm}^2$ bei Poreninnendruck $151,5 \text{ N/mm}^2$
- Dickwandiges Rohr: Überschreiten der v. Mises-Vergleichsspannung $\sigma_v \geq 45 \text{ N/mm}^2$ im ebenen Spannungszustand bei Poreninnendruck $38,2 \text{ N/mm}^2$
- Dickwandiges Rohr: Überschreiten der v. Mises-Vergleichsspannung $\sigma_v \geq 45 \text{ N/mm}^2$ im räumlichen Spannungszustand bei Poreninnendruck $40,1 \text{ N/mm}^2$
- Erste Risse nach der FE-Analyse bei Poreninnendruck $48,0 \text{ N/mm}^2$

Aus dem Beispiel wird ersichtlich, dass das Modell eines dickwandigen Rohres mit einer Bestimmung der v. Mises-Vergleichsspannung im ebenen Spannungszustand Ergebnisse liefert, die den Ergebnissen der FE-Analyse sehr nahe kommen. Anwendung von Variante A – Vernachlässigung eines Außendruckes – liegt auf der sicheren Seite.

Mühlmann hat anschließend Parameterstudien mit seinem FE-Modell durchgeführt. Dabei wurde die Gesamtporosität zwischen 12,1 und 20 Vol. % und die Größenverhältnisse der beiden Poren von 1/1 bis zu 1/10 variiert. Folgende Druckrandbedingungen wurden betrachtet:

- gleicher Druckanstieg in beiden Poren,
- eine Pore mit, eine Pore ohne Innendruck,
- eine Pore mit konstantem Innendruck knapp unter der Bildung erster Risse, die zweite Pore mit ansteigendem Poreninnendruck.

Für die Parameterstudie wurde Modellvariante B „Festgehaltene Ränder“ gewählt. Eine Ausweitung der Größenunterschiede zwischen den beiden Poren erschien nicht sinnvoll, da bereits bei einem Größenunterschied von 1/10 zwischen den beiden Poren die kleinere Pore kaum mehr einen Einfluß auf das Ergebnis hatte.

Erste Risse traten bei einem Poreninnendruck zwischen 40 und 52 N/mm^2 auf, ein Versagen der Struktur bei Innendrucke zwischen $99,5$ und $270,65 \text{ N/mm}^2$. Die geringe Spannweite der Poreninnendrucke, die eine erstmalige Rissbildung auslösen ist erstaunlich. Es erscheint deshalb stattdessen, den Einfluß der angegebenen Parameter näherungsweise zu vernachlässigen. In dem vorangehenden Schritt konnte gezeigt werden, dass das FE-Modell und die v. Mises-Vergleichsspannung im ebenen Spannungszustand aus dem Modell „dickwandiges Rohr“ im Hinblick auf das erstmalige Auftreten von Rissen ähnliche Ergebnisse für den Poreninnendruck ergeben. Aus diesem Grund

wurde das Teilmodell „kritische Spannung“ in Form eines Algorithmus auf der Basis des Modells „dickwandiges Rohr“ erstellt.

Die v. Mises-Vergleichsspannung σ_v für den ebenen Spannungszustand wird über die Hauptspannungen bestimmt über folgende Gleichung:

$$\sigma_v = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - \sigma_1 \cdot \sigma_2} \quad (35)$$

Einsetzen der Gleichungen 33 und 34 in Gleichung 35 liefert: (36)

$$\sigma_v = \sqrt{\left[\frac{p_i \cdot r_i^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \left(1 - \frac{r_a^2}{r^2}\right) - \frac{p_a \cdot r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \left(1 - \frac{r_i^2}{r^2}\right) \right]^2 + \left[\frac{p_i \cdot r_i^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \left(1 + \frac{r_a^2}{r^2}\right) - \frac{p_a \cdot r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \left(1 + \frac{r_i^2}{r^2}\right) \right]^2 - \left[\frac{p_i \cdot r_i^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \left(1 - \frac{r_a^2}{r^2}\right) - \frac{p_a \cdot r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \left(1 - \frac{r_i^2}{r^2}\right) \right] \cdot \left[\frac{p_i \cdot r_i^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \left(1 + \frac{r_a^2}{r^2}\right) - \frac{p_a \cdot r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \left(1 + \frac{r_i^2}{r^2}\right) \right]}$$

Wie oben beschrieben liegt man bei Vernachlässigung eines Außendruckes p_a auf der sicheren Seite. Die größten Spannungen stellen sich außerdem auf der Porenwandung ein (Rohrinnenseite, $r = r_i$). Gleichung 36 vereinfacht sich dann zu: (37)

$$\sigma_v = \sqrt{\left[\frac{p_i \cdot r_i^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \left(1 - \frac{r_a^2}{r_i^2}\right) \right]^2 + \left[\frac{p_i \cdot r_i^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \left(1 + \frac{r_a^2}{r_i^2}\right) \right]^2 - \left[\frac{p_i \cdot r_i^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \left(1 - \frac{r_a^2}{r_i^2}\right) \right] \cdot \left[\frac{p_i \cdot r_i^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \left(1 + \frac{r_a^2}{r_i^2}\right) \right]}$$

Diese Gleichung bestimmt die v. Mises-Vergleichsspannung über den Poreninnendruck p_i , sowie den Rohrrinnenradius r_i (entspricht dem Porenradius) und dem Rohraussenradius r_a . Um Gleichung 37 in ein Schädigungsmodell für mineralische Baustoffe einzubinden, muß noch der Rohraußenradius durch materialtypische Porositätsparameter ersetzt werden. r_a minus r_i entspricht dabei der Dicke des ungestörten Feststoffgerüsts um eine Pore herum.

Beschränkt man sich auf ein Zweiporenproblem nach Abb. 5 ist dies folgendermaßen möglich.

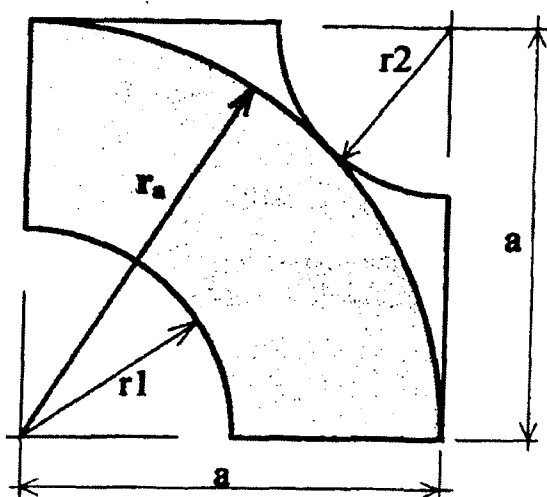


Abb. 5: Zweiporenproblem mit geometrischen Parametern, aus /MÜH99/.

Der Rohraußenradius r_a ergibt sich nach Abb. 5 zu:

$$r_a = \sqrt{2} \cdot a - r_2 \quad (38)$$

a ist die Kantenlänge des repräsentativen Volumens, r_2 der Radius einer zweiten Pore.

Die Unbekannte a kann bei Kenntnis der Gesamtporosität P_{Ges} des repräsentativen Volumens folgendermaßen bestimmt werden:

$$a = \sqrt{\frac{\pi \cdot (r_1^2 + r_2^2)}{4 \cdot P_{Ges}}} \quad (39)$$

Bei der Anwendung der Gleichung ist von Bedeutung, dass für P_{Ges} im Falle solcher Baustoffe, die porenfreie Gesteinskörnung oder andere porenfreie Komponenten enthalten, die Porosität der Bindemittelmatrix anzusetzen ist, nicht die Gesamtporosität des Baustoffs. Damit wird die inhomogene Verteilung der Poren berücksichtigt. Man benötigt in diesem Fall die Porosität in der mikroskopischen Umgebung des Treibkerns, nicht die Porosität des Baustoffs als makroskopischer Körper. Für die Modellrechnungen verwendet wurden deshalb folgende Werte für die einzelnen untersuchten Baustoffe: optimal nachbehandelter Zementmörtel mit Wasserzementwert 0,6: 40 Vol.% (/ROS83/), optimal nachbehandelter Zementmörtel mit Wasserzementwert 0,4: 30 Vol.% (/ROS83/), Ziegel: 52 Vol.% (Grundlage: 60 % Sand im Rohmaterial nach /VOL98/ und 20,9 % Porosität des makroskopischen Baustoffs gemessen mit dem Quecksilberdruckporosimeter), Kalksandstein: 80 Vol.% (Grundlage: Porenradienverteilung und mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität von 28,6 Vol.% im Vergleich mit den Zementmörteln sowie die Tatsache, dass in Kalksandstein ein großer Anteil des nahezu porenfreien Quarzes nicht reagiert), Kalkstein: 36,5 Vol.% (Annahme: annähernd homogene Verteilung der mit dem Quecksilberdruckporosimeter gemessenen Porosität).

Auch für die mit der Vergleichsspannung in Beziehung zu setzende Zugfestigkeit müssen Annahmen getroffen werden, da es sich hier nicht um die Zugfestigkeit des Baustoffs handelt, sondern um die Zugfestigkeit des kapillarporenfreien Materials in der Porenwandung um einen Treibkern. Nützlich dabei sind bekannte Daten zur sogenannten charakteristischen Festigkeit von zementgebundenen Baustoffen, der theoretischen Festigkeit bei einer Porosität von Null. Wie in /SCH96/ beschrieben, kann man die charakteristische Druckfestigkeit von Zementstein mit etwa 365 N/mm² abschätzen, die von Calcit mit etwa 240 N/mm² (aus Festigkeitswerten sehr dichter Kalksteine). Praktisch hohlraumfreie Steinzeugmaterialien erreichen eine Druckfestigkeit bis 300 N/mm² /KRE80/.

Eine weitere Abschätzung ist bei der Umrechnung der Druckfestigkeit in eine Zugfestigkeit notwendig. Dabei kann von einem Faktor zwischen 0,1 und 0,2 ausgegangen werden. Da in den Porenwandungen keine Grenzflächen vorliegen, die erfahrungsgemäß die Ausbreitung von Mikrorissen aufgrund von Zugspannungen im Gefüge erleichtern, wurde von einem Umrechnungsfaktor von 0,2 ausgegangen. In den durchgeführten Berechnungen mit dem Simulationsverfahren Transreac wurden deshalb folgende Daten für die Zugfestigkeiten der Porenwandungen benutzt: Zementmörtel und Kalksandstein: 70 N/mm², Ziegel: 60 N/mm², Kalkstein: 45 N/mm². Diese Daten weichen etwas von denen ab, die von Spamer /SPA96/ und Mühlmann /MÜH99/ verwendet wurden.

2.3.3 Verbindung der beiden Teilmodelle „Berechnung von Poreninnendrücken“ und „Kritische Spannung für die Entstehung von Rissen“ mit dem Simulationsverfahren Transreac

Die Gleichungen 24, 37, 38, 39 wurden in das bereits bestehende Simulationsprogramm für die kombinierte Berechnung von chemischen Reaktions- und Transportprozessen Transreac /SCH96/, /SCH99/ eingebaut, um vorherzusagen, ob einzelne Phasenneubildungen in konkreten Baustoffen und definierten Randbedingungen treibend wirken können. Somit erhält man ein verbessertes Werkzeug zur Vorhersage auftretender Schädigungen durch Treibprozesse (Schädigungsmodell).

Die verbesserte Berechnung eines Treibprozesses läuft im Prinzip folgendermaßen ab:

1) Es wird überprüft ob in einer Porenradienklasse das Porenvolumen durch eine Phasenneubildung aufgebraucht worden ist. Die Verteilung der neuen Phase(n) auf die einzelnen Porenklassen erfolgt proportional zur volumenbezogenen Oberfläche der Porenklassen. Diese Vorgehensweise wird auch bei solchen Substanzen gewählt die nicht aus einer chemischen Reaktion mit Phasen der Porenwandung entstehen, da die Porenwandung auch in diesem Fall die Keime für die Kristallisation zur Verfügung stellt. Dieses Modell wurde bereits in /SCH96/ begründet und war bereits in Transreac enthalten. Wie in /SCH96/ beschrieben, muss aus thermodynamischen Gründen und aus der Tatsache, dass sich einzelne Transportprozesse nur in Teilbereichen des gesamten Porenradienpektrums vollziehen, ein unterer Grenzradius für die Kristallisation existieren. Bei der Festlegung dieses Grenzradius wird folgendermaßen vorgegangen. Wenn aus der Porenflüssigkeit ein Festkörper ausgefällt wird, ohne dass an der Reaktion Bestandteile der Porenwandung beteiligt sind und weit überwiegend nur kapillare Transportprozesse vorhanden sind, kann dieser untere Grenzradius auf 1 Mikrometer gesetzt. Dieses steht z.B. in Einklang mit den Ergebnissen von Eickemeier /EIC95/ der bei der Gipskristallisation in Ziegeln bei i.w. kapillaren Transportprozessen nur eine Kristallisation in entsprechenden Porengrößen beobachten konnte. Ist die Einschränkung der i.w. kapillaren Transportprozesse nicht erfüllt oder werden bei der Kristallisation vorhandene Phasen der Porenwandung abgebaut vollzieht sich die Reaktion in einem deutlich größeren Anteil am Gesamtporensystem. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen konnte aus den Porenradienverteilungen der korrodierten Materialien entnommen werden, dass wenn vorhanden, in Porenradienbereichen größer $1 \cdot 10^{-8}$ m eine teilweise Auffüllung von Porenklassen zu beobachten war. Der untere Grenzradius zur Bildung einer treibenden Spezies wurde deshalb auf $1 \cdot 10^{-8}$ m eingestellt.

2) Wenn in einer Porenradienklasse das Porenvolumen durch eine Phasenneubildung aufgebraucht wurde, wird anhand von Gleichung 24 berechnet, welche Poreninnendrücke entstehen. Dabei werden folgende Parameter und Konstanten benötigt:

R	allgemeine Gaskonstante, in Transreac implementiert
T	Temperatur, von Transreac orts- und zeitabhängig berechnet
n	stöchiometrische Koeffizienten
a	aktuelle Aktivitäten, von Transreac orts- und zeitabhängig berechnet
a ⁰	Aktivitäten im Gleichgewichtszustand, von Transreac orts- und zeitabhängig berechnet
V _m	molare Volumina, als Stoffkonstanten in Transreac implementiert
σ	Oberflächenspannung, als Stoffkonstanten in Transreac implementiert, s.u.
ΔA	Veränderung der Oberfläche, wird in Transreac z.Zt. vernachlässigt
r	Porenradien, ergeben sich aus der Porenradienverteilung die als Materialkonstanten in Transreac implementiert sind

Damit sind bis auf die Oberfläche der festen Spezies, deren Einfluß vernachlässigt wird, alle Eingangsgrößen für Gleichung 24 bekannt. Es werden insbesondere die Kristallisationsdrücke nach den bisherigen Gleichungen 1 und 3 berücksichtigt, die nach Gleichung 24 additiv zum Gesamtdruck beitragen.

Zu erläutern ist die Berechnung der Aktivitäten im übersättigten Zustand der Porenlösung. Bei deren Berechnung wird folgendermaßen vorgegangen. In dem Moment wo in einer Porenradienklasse das Porenvolumen durch eine Phasenneubildung aufgebraucht wurde, wird die Neubildung der möglicherweise treibend wirkenden Spezies unterbunden. Dazu wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der entsprechenden Reaktion innerhalb von Transreac auf einen sehr niedrigen Wert eingestellt. Die zu diesem Zeitpunkt vorliegenden für die Reaktion relevanten Aktivitäten entsprechen den Aktivitäten a_R^0 aus Gleichung 24. In den folgenden Zeitschritten entsteht eine Übersättigung der Porenlösung. Die dann berechneten Aktivitäten entsprechen den Aktivitäten a_R aus Gleichung 24. Wird im System wie in Schritt 3) beschrieben eine Rissbildung prognostiziert, wird die kinetische Hemmung der Bildungsreaktion der treibenden Phase wieder aufgehoben.

Natürlich stoppt die Kristallisation der möglicherweise treibenden Phase nicht schlagartig, wenn das Porenvolumen in einer Porenradienklasse durch eine Phasenneubildung aufgebraucht wurde. Insofern stellt die oben beschriebene Vorgehensweise nur eine Näherung dar, bei der die auftretenden Übersättigungen im Porensystem überschätzt werden. Um hier zu einer genaueren Berechnung zu kommen müsste man eine thermodynamische Berechnung des Phasenbestandes in den unterschiedlichen Porenradienbereichen durchführen. Dies ist jedoch mit sehr großem Aufwand und Rechenzeiten verbunden und war im Rahmen des Projektes nicht zu verwirklichen.

Ebenso wird eine zweite Vereinfachung benutzt. Die Bildung eines Kristallisationsdruckes nach der Gleichung von Everett setzt voraus, dass eine Kristallisation in einer großen Pore stattfindet, die aus einer kleineren Pore mit Lösung versorgt wird. Ein Kristallisationsdruck kann damit im Grunde genommen erst dann aufgebaut werden, wenn die Kristallisation den entsprechenden größeren Porenradius erreicht hat. Auch dies wird in dem Simulationsprogramm so nicht durchgeführt, sondern ein Kristallisationsdruck nach Everett wird dann angenommen, wenn irgendein Porenradius zum ersten Mal mit Phasenneubildungen vollgefüllt ist. Zur Berechnung von Kristallisationsdrücken nach dem Teilmodell nach Everett wurden die Porenradienverteilungen der untersuchten Baustoffe durch eine Verteilung mit maximal 2 Maxima ersetzt. Auch dies stellt eine Vereinfachung dar, ist jedoch Voraussetzung um die vorgestellten Gleichungen für ein Zweiporenmodell nutzen zu können.

3) Der nächste Schritt besteht darin, mit Hilfe der Gleichungen 37, 38 und 39 die resultierende v. Mises-Vergleichsspannung im ebenen Spannungszustand in dem den Treibkern umgebenden Feststoffgerüst auf der Basis des Modells „dickwandiges Rohr“ zu berechnen. Anhand dieser Spannungen und Informationen über die Zugfestigkeit des porenfreien Materials um die einzelnen Poren herum ist zu entscheiden, ob es zu einer Rissbildung kommt oder nicht, also die Phasenneubildung treibend wirkt oder nicht. Als Eingangsgrößen für diese Berechnung werden die Porennenddrücke nach Gleichung 24, die in Form von zwei Maxima vereinfachten Porenradienverteilungen benötigt sowie Informationen über die Zugfestigkeit des Feststoffs in dem die Poren eingebettet sind, z.B. über den kapillarporenfreien Zementstein.

4) Im Falle einer treibenden Phasenneubildung schließt sich dann eine Dehnungsberechnung an, wie sie in Transreac enthalten ist und bereits beschrieben wurde.

2.3.3.1 Zum Problem der Oberflächenspannungen von Feststoffen

Eine besondere Schwierigkeit bei der Berechnung der Kristallisationsdrücke stellen die Oberflächenspannungen σ_p der festen Reaktionsprodukte dar. Von Fitzner und Snethlage /FIT82/ wurden Berechnungen mit der Gleichung von Everett durchgeführt. Sie verwendeten jedoch die Oberflächenspannung entsprechender Lösungen (gegen Luft), die i.d.R. um 0,08 N/m liegen, also nahe an der Oberflächenspannung des Wasser von 0,0728 N/m. Dies ist jedoch nicht richtig. σ_p ist die experimentell nicht messbare Oberflächenspannung der jeweiligen festen Phase (gegen die gesättigte Lösung). Diese Oberflächenspannung lässt sich nur indirekt ableiten, so dass auch nur wenige Daten bekannt sind. Einige Werte für anorganische Phasen finden sich in /HAN76/ sowie in /HAB97/. Deng und Tang /DEN94/ zitieren den Wert von 1,764 N/m für Ettringit. Allgemein wird diesen Werten keine hohe Qualität zugewiesen, da sie nicht direkt experimentell bestimmbar sind. Es ist jedoch unzweifelhaft, dass die Oberflächenspannungen anorganischer Festkörpern deutlich größer sind, als die Oberflächenspannungen von wässrigen Lösungen.

Besonders interessant ist, dass bei Kristallen die Oberflächenspannung anisotrop ist /WIL88, S. 200/, /SCHE99/. Nach dem Wulffschen Satz haben Kristallflächen mit einer großen Zentralsdistanz von einem bestimmten Mittelpunkt die größten Oberflächenspannungen. Auch wenn diese Aussage direkt nur für die Gleichgewichtsform eines Kristalls gilt und für die Wachstumsform auch kinetische Effekte eine große Rolle spielen, so wird doch deutlich, dass die Endflächen von prismatischen oder stängeligen Kristallen wie Ettringit hohe Oberflächenspannungen besitzen müssen.

Tab. 2: Oberflächenspannungen von anorganischen Festkörpern nach verschiedenen Quellen.

Phase	Oberflächenspannung in N/m	Temperatur in °C	Quelle
KCl	0,11	25	/HAN76/
MgO	1,2	25	/HAN76/
NaCl	0,227	25	/HAN76/
CaF ₂	0,45	-195	/HAN76/
SiO ₂	0,307	1300	/HAN76/
Al ₂ O ₃	0,69	2323	/HAN76/
Ettringit	1,764		Zitiert in /DEN94/
Aluminium	1,2		/HAB97/
Blei	0,61		/HAB97/
Chrom	2,4		/HAB97/
Eisen	2,55		/HAB97/
Gold	1,55		/HAB97/
Kupfer	1,85		/HAB97/
Nickel	2,45		/HAB97/
Quecksilber	0,61		/HAB97/
Silber	1,25		/HAB97/
Titan	2,05		/HAB97/
Zink	1,02		/HAB97/
Zinn	0,71		/HAB97/
Glas	0,29		/HAB97/

Für die hier durchgeführten Berechnungen wurden für Ettringit und NaCl die in der Tabelle angegebenen Werte verwendet. Für Friedelsches Salz und Gips wurde der Wert des Ettringits verwendet, da keine weiteren Daten gefunden werden konnten.

2.4 Versuchsprogramm zur Überprüfung des Schädigungsmodells

2.4.1 Materialien, Probenherstellung und Charakterisierung

Zur Überprüfung des Schädigungsmodells wurden Korrosionsversuche an vier verschiedenen Zementmörteln, einem Ziegelbaustoff, einem Kalksandstein und einem Kalkstein durchgeführt. Diese Materialien unterscheiden sich stark in ihrem Ausgangsphasenbestand und ihrer Porenstruktur. Damit sollte geprüft werden, ob das Modell in der Lage ist, Schädigungen in völlig unterschiedlich strukturierten Baustoffen zu beschreiben.

Die Zementmörtel wurden mit folgenden Rezepturen hergestellt. Als Zuschlag wurde Normsand (Größtkorn 3 mm, 1461,4 kg/m³) verwendet.

Tab. 3: Zementmörtelrezepturen

Bezeichnung	Zement	W/Z	Zementgehalt in kg/m ³	Zuschlaggehalt in kg/m ³
PZ04	CEM I 32,5 R	0,4	597,2	1461,4
PZ06	CEM I 32,5 R	0,6	470,6	1461,4
HS04	CEM I 42,5 R - HS	0,4	597,2	1461,1
HS06	CEM I 42,5 R - HS	0,6	470,6	1461,1

Die chemischen Analysen der Zemente wurde uns freundlicherweise von den Herstellerwerken zur Verfügung gestellt. Im Falle des CEM I 42,5 R – HS wurde davon ausgegangen, dass der niedrige Glühverlust i.w. aus Wasser besteht, dieser Zement also näherungsweise CO₂- frei ist. Die Analysen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Die Proben wurden mindestens 1 Minute auf dem Rütteltisch verdichtet, nach 2 Tagen ausgeschalt und bis zu Versuchsbeginn unter Wasser gelagert. Die Zeitdauer bis Versuchsbeginn betrug mindestens 56 Tage.

Als Ziegelmaterial wurde Kanalklinker NF rot als Vollziegel sowie Kalksandsteine KS-12-2,0-NF im Handel käuflich erworben. Die Proben des Kalksteinmaterials wurden aus größeren Blöcken von Elmkalkstein gewonnen.

Tab. 4: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Zemente in Gew. %

	CEM I 32,5 R	CEM I 42,5 R – HS
Unlöslicher Rückstand	0,54	0,04
SiO ₂	21,11	20,22
Al ₂ O ₃	5,76	3,31
Fe ₂ O ₃	1,61	6,80
CaO	65,02	62,84
MgO	0,62	1,37
SO ₃	2,84	2,84
K ₂ O	0,79	0,90
Na ₂ O	0,12	0,08
Glühverlust	1,91	0,42
CO ₂	1,17	
H ₂ O	0,75	
TiO ₂		0,15
P ₂ O ₅		0,06
Mn ₂ O ₃		0,07

2.4.1.1 Mechanische Eigenschaften der unkorrodierten Ausgangsmaterialien

Im Alter von 56 Tagen wurde an 6 Zementmörtel-Normprismen die Druck-, Biegezug- und Zugfestigkeit sowie der E-Modul, die Querkontraktionszahl und die Bruchdehnung der Mörtelproben bestimmt. Zusätzlich wurde an 6 kleinen Mörtelprismen (1cm×1cm×4cm) die Spaltzugfestigkeit bei diagonalen Prüfrichtung ohne Lasteinleitungstreifen geprüft. Diese Technik hat sich zur Ermittlung eines Festigkeitswertes kleiner Probenbereiche sehr gut bewährt. Die Spaltzugfestigkeiten wurden nach /SCH72/ über die Gleichung $\beta_{SZ} = 0,45 F_{max}/(\text{Länge Breite})$ bestimmt.

Im Falle des Ziegels, der Kalksandsteine und des Kalksteins wurde die Zugfestigkeit sowie der E-Modul, die Querkontraktionszahl und die Bruchdehnung der Materialien an 2 bis 5 Prismen 4x4x16 cm bestimmt. Zusätzlich wurden wiederum an je 6 Prismen (1cm×1cm×4cm) die Spaltzugfestigkeit gemessen.

Tab 5: Festigkeitswerte der unkorrodierten Ausgangsmaterialien

	Rohdichte kg/dm ³	β_D N/mm ²	β_{BZ} N/mm ²	β_{SZ} N/mm ²	β_Z N/mm ²
PZ04	2,20±0,02	53±2	7,5±0,5	4,2±0,8	2,5±0,3
PZ06	2,223±0,009	47±1	7,6±0,7	3,4±0,3	2,6±0,3
HS04	2,26±0,02	64±3	9,1±0,5	4,1±0,5	1,3±0,2
HS06	2,227±0,007	48±1	7,6±0,2	4,3±0,4	0,88±0,08
Ziegel	2,06±0,01			7,2±0,5	6,3±0,8
Kalksandstein	1,812±0,009			2,8±0,4	2,4±0,3
Kalkstein	1,74±0,01			2,8±0,3	2,5±0,5

Tab. 6: Verformungseigenschaften der unkorrodierten Ausgangsmaterialien

	E – Modul in N/mm ²	μ	ϵ_B in ‰
PZ04	37000±700	0,161±0,009	0,10±0,02
PZ06	36000±2000	0,21±0,02	0,09±0,01
HS04	39000±1600	0,19±0,02	0,035±0,007
HS06	35000±1600	0,20±0,02	0,026±0,002
Ziegel	24000±1000	0,16±0,2	0,31±0,02
Kalksandstein	19000±2100	0,165±0,003	0,16±0,2
Kalkstein	27000±3600	0,256	0,14±0,02

2.4.1.2 Phasenbestand der unkorrodierten Ausgangsmaterialien

Der Phasenbestand wurde hauptsächlich röntgenographisch untersucht. Vereinzelt DTA/TG Analysen wurden mit hinzugezogen. Die Probenaufbereitung dazu erfolgte mit stets gleichem Verfahren. Für die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen wurde das Probenmaterial erst im Stahlmörser und auf einer Stahlplatte grob zerkleinert und anschließend 10 Minuten mit Aceton in einer Achat-Kugelmühle vermahlen. Alle Röntgenanalysen erfolgten mit einem Gerät mit Cu-Röhre bei einem Vorschub von $0,02^\circ 2\theta / \text{sec}$ und 1,25 Sekunde Messzeit. Soweit quantitative Auswertungen vorgenommen wurden, beruhten diese immer auf einer Auswertung von Peakflächen nach Untergrundkorrektur. Außerdem wurden in diesem Fall immer relative Intensitäten bezogen auf einen Peak eines inerten Bestandteils, i.d.R. Quarz, betrachtet. Abb. 6. zeigt beispielhaft eine Übersichtsmessung des unkorrodierten Zementmörtels PZ 04.

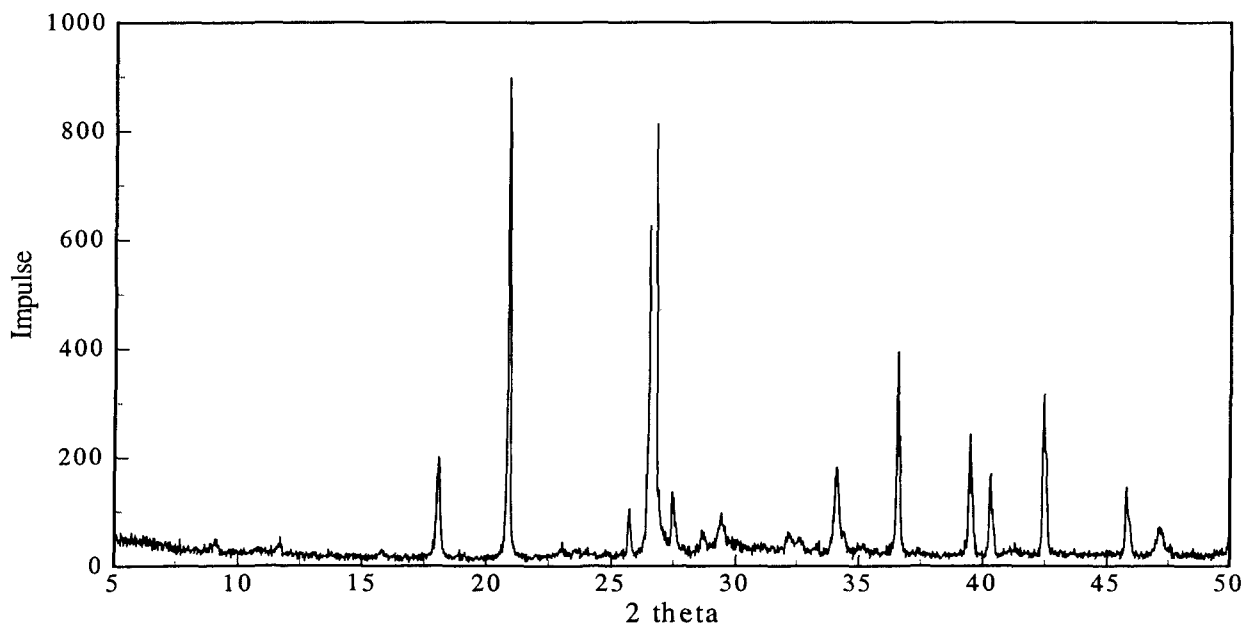


Abb. 6: XRD-Übersichtsmessung des unkorrodierten Zementmörtels PZ 04

In den Zementmörteln PZ04 und PZ06 konnten röntgenographisch Ettringit, Portlandit, Quarz, Calcit und Monocarbonat nachgewiesen werden, in den Zementmörteln HS04 und HS06 Ettringit, Portlandit und Quarz. Calcit wahr wahrscheinlich ebenfalls vorhanden. Daneben waren in den Mörteln unhydratisierte Klinkerrelikte zu erkennen. Wie sich später gezeigt hat, wurde der Ettringit in allen Mörtelproben mit der Zeit mehr oder weniger stark abgebaut, d.h. sein Auftreten entspricht nicht dem Gleichgewichtszustand.

Wichtige Teile des Phasenbestand des Bindemittels sind bei zementgebundenen Baustoffen nur mit sehr großem Aufwand zu ermitteln (C-S-H). Deshalb wurde der Ausgangsphasenbestand dieser unkorrodierten Materialien für die Simulationsberechnungen thermodynamisch mit dem Programm Transreac berechnet /SCH96/. Als Startwerte der Berechnung dienten Zement-, Zuschlag- und Wassereinwaagen der einzelnen Mörtelrezepturen und der aus der Zementanalyse nach Bogue berechnete Phasenbestand der Zemente. Für die Hydratationsgrade der einzelnen Klinkerminerale wurden Werte aus /SCH96/ angenommen.

Der berechneten Ausgangsphasenbestand der Mörtel PZ04 und PZ06 bestand aus Monosulfat, Portlandit, Quarz und Monocarbonat. Der berechnete Ausgangsphasenbestand der Mörtel HS04 und HS06 bestand aus Monosulfat, Portlandit und Quarz. Monosulfat ist u.U. röntgenographisch nicht nachweisbar, Calcit ein Carbonatisierungsprodukt am Pulver und das Auftreten von Ettringit

entspricht nicht dem Gleichgewichtszustand. Es besteht deshalb kein Widerspruch zwischen dem berechneten und dem experimentell nachweisbaren Ausgangs-Phasenbestand der Mörtel.

Von Berken /BER01/ wurde u.a. eine genaue Auswertung der Peaklagen des Ettringits in den Röntgendiagrammen der unkorrodierten und korrodierten Mörtelproben vorgenommen. Untersucht wurde außerdem ob andere Phasen einen Hinweis auf den Verbleib des Eisens bei der Hydratation geben können. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Im Falle des PZ04 und PZ06 gibt es keine Hinweise auf größere Eisenanteile in der Ettringitmischphase. Ein Austausch von SO_4^{2-} gegen andere Anionen wie SiO_4^{4-} erscheint jedoch in begrenztem Maße denkbar. Im Falle der unkorrodierten Mörtel HS04 und HS06 sind die Ettringitintensitäten insgesamt sehr viel geringer als in den Mörteln PZ04 und PZ06. Auch bei den Mörteln HS04 und HS06 muß von einem aluminiumreichen Ettringit ausgegangen werden. Nur in einem Fall deutete der 100 Peak des Ettringits auf einen Eisenettringit hin. Diese Analyse konnte jedoch bei anderen Proben der Mörtel mit HS-Zement nicht bestätigt werden. Im Falle des HS04 traten außerdem bei $d=2,553$ und $d=1,482$ zwei Reflexe auf, die den beiden intensivsten Röntgenreflexen von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zugeordnet werden können. Bei den Röntgendiagrammen der mit Na_2SO_4 -Lösung korrodierten Proben traten diese noch stärker zutage. Beim HS06 ließen sich diese Reflexe nicht nachweisen, wobei man jedoch bedenken muss, dass Eisenhydroxid im Zementsein i.d.R. amorph ist.

Die Aussagen in der Literatur ob Eisenettringit im Beton existiert, können in der folgenden Aussage zusammengefasst werden: „Ob dieser „Eisen-Ettringit“ wirklich existiert, oder ob 2 verschiedene Phasen (Ettringit und Eisenhydroxid) nebeneinander vorliegen, die durch die verwendeten Analysemethoden nicht eindeutig zu trennen waren, ist bisher nicht nachgewiesen“ /BOL00, S. 7/. Die hier durchgeführten Versuche und die von Berken /BER01/ durchgeführte Literaturstudie deuten jedoch darauf hin, dass ein eisenreicher Ettringit, obwohl synthetisierbar, in zementgebundenen Baustoffen nicht gebildet wird. Das Eisen wird vermutlich in mehr oder weniger kristallinem Eisenhydroxid gebunden, möglich sind nach der Literatur auch Hydrogranate und hydrotalcitähnliche Phasen. Durch den insgesamt geringeren Aluminiumanteil im Zementstein sind dann nur geringere Dehnungen möglich. Bei den durchgeführten Simulationsexperimenten wurde die Bildung eines Eisenettringits oder eisenhaltigen Ettringits deshalb ausgeschlossen.

In dem Ziegelmaterial konnte Quarz und Fe_2O_3 nachgewiesen werden, im Kalksandstein Quarz, Calcit und Tobermorit, im Kalkstein nur Calcit. Diese Phasen wurden im Hinblick auf die zu erwartenden Korrosionsvorgänge als inert angesehen. Der Vergleich mit dem berechneten Ausgangs-Phasenbestand der drei Materialien erübrigt sich in diesem Fall. In den Simulationsberechnungen wurden diese unkorrodierten Ausgangsmaterialien als ein inertes Feststoffgerüst mit definierten Porositätseigenschaften angesehen.

2.4.1.3 Porosität und Porenstruktur der unkorrodierten Ausgangsmaterialien

Für das Verständnis der Schädigungsprozesse ist die Kenntnis der Porosität und der Porenradialverteilung der unkorrodierten und korrodierten Probenmaterialien von besonderer Bedeutung. Es wurden Messungen mittels Quecksilberdruckporosimetrie durchgeführt (Carlo Erba Porosimeter 200 WS mit Macropores unit 120), wobei jeweils Doppelbestimmungen angefertigt wurden. Die Proben wurden nicht vollständig getrocknet wie sonst üblich, sondern über gesättigter LiCl-Lösung bis zur Gewichtskonstanz gelagert (12 % r.F.). Dadurch bleiben viele wasserhaltige empfindliche Substanzen bei der Probenvorbereitung erhalten. Die Zugänglichkeit der Poren bleibt von dieser unvollständigen Trocknung praktisch unberührt. In den folgenden Abbildungen sind die

Volumensummenkurven und die Porenradienverteilungen der Proben gegenübergestellt. Die folgende Tabelle zeigt die mittels Quecksilberdruckporosimetrie ermittelten Porositäten.

Tab. 7: Mit Quecksilberdruckporosimetrie ermittelte Porosität der unkorrodierten Materialien

Material	Porosität in Vol. % Probe 1	Porosität in Vol. % Probe 2
PZ04	10,70	10,60
PZ06	12,05	11,60
HS04	10,67	9,76
HS06	11,44	11,98
Ziegel	21,00	20,85
Kalksandstein	28,27	28,96
Kalkstein	37,14	35,83

Wie zu erwarten haben die Mörtel mit $W/Z=0,6$ eine etwas größere Porosität als die Mörtel mit $W/Z=0,4$. Das Ziegelmateriale, der Kalksandstein und insbesondere der Kalkstein haben eine deutlich größere, mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität. Auch wenn mit dem Quecksilberdruckporosimeter aufgrund des begrenzten Messbereichs keine Gesamtporosität messbar ist, kann man im Falle des Kalkstein davon ausgehen, dass in diesem Fall näherungsweise die Gesamtporosität erfasst worden ist. Grimm /GRI90/ nennt für dieses Gestein eine noch deutlich niedrigere Gesamtporosität von 24,6 Vol. %.

Für die Berechnung von Kristallisationsdrücken nach dem Teilmodell von Everett sind die einzelnen Maxima der Radienverteilungen von Interesse. Nach diesem Teilmodell sind umso größere Drücke zu erwarten, umso mehr die vorhandenen Maxima voneinander entfernt sind und bei umso kleineren Radien das Maximum mit kleinerem Porenradius zu liegen kommt. Die Entwicklung des Kristallisationsdruckes ist nur in der größeren der beiden Poren möglich. Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Paare von Porenradien wurden als Eingangsdaten für die Berechnung nach diesem Teilmodell verwendet. Nicht alle der beteiligten Materialien zeigen ein ausgeprägtes zweites Maxima. In diesem Falle wurden auch Plateaus der Porenradienverteilung herangezogen. Im Falle des Kalksandsteins blieb das Plateau bis zur oberen Messgrenze des Quecksilberdruckporosimeters unberücksichtigt. Die Porenradienverteilungen der korrodierten Proben zeigen, dass in diesen groben Poren keine Auffüllung mit Phasen Neubildungen vonstatten geht.

Tab. 8: Angesetzte Porenradienmaxima der unkorrodierten Ausgangsmaterialien

Material	1. Porenradienmaximum in m	2. Porenradienmaximum in m
Pz06	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$
Pz04	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$5,78 \cdot 10^{-7}$
Hs06	$6 \cdot 10^{-9}$	$2,75 \cdot 10^{-8}$
Hs04	$4 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$
Kalkstein	$6 \cdot 10^{-8}$	$2,55 \cdot 10^{-6}$
Kalksandstein	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$7,56 \cdot 10^{-7}$
Ziegel	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2,18 \cdot 10^{-6}$

Die folgenden Abbildungen zeigen Porenradienverteilungen der untersuchten Ausgangsmaterialien. Im Falle des Kalksteins ist zu beachten, dass dieser Naturstein durchaus sehr inhomogen sein kann. Die beiden dargestellten sehr ähnlichen Porenradienverteilungen einer Doppelbestimmung täuschen insofern.

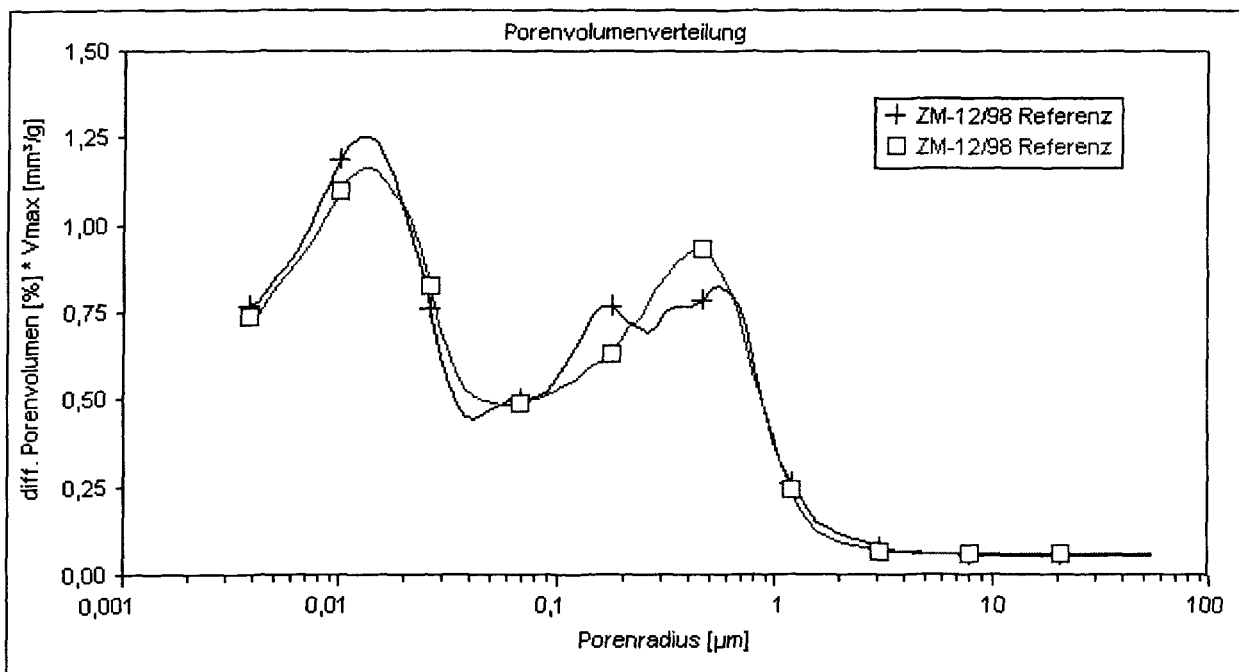
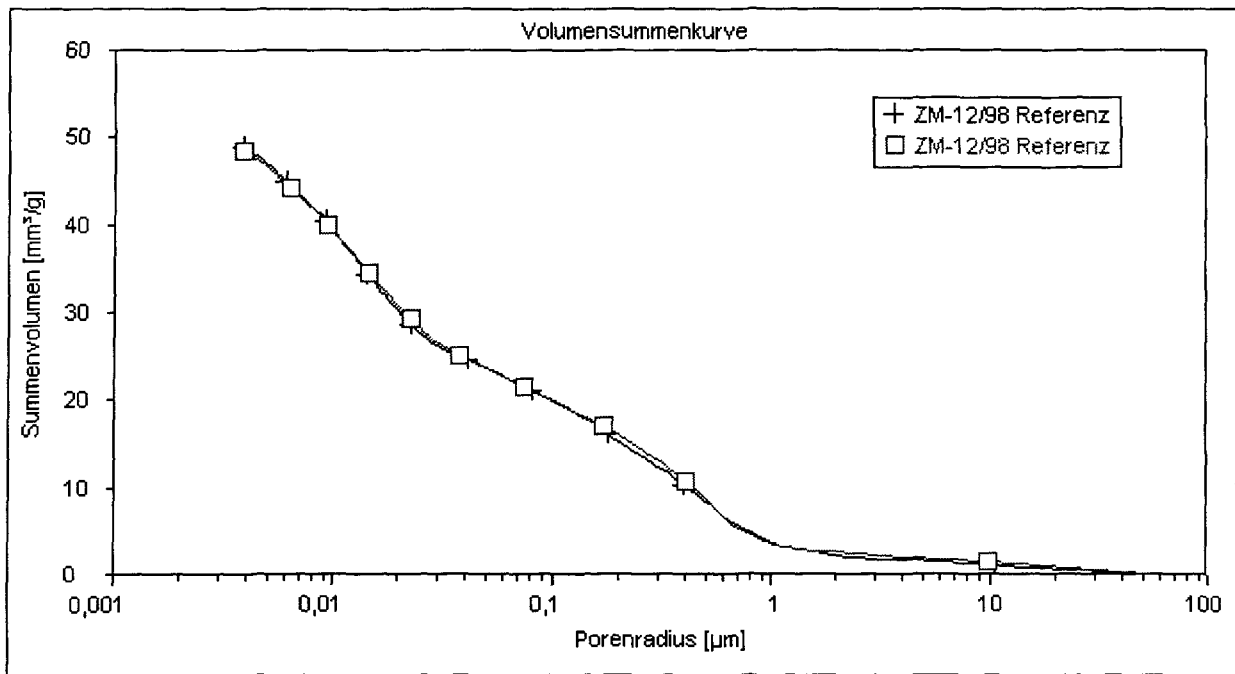


Abb. 7: Volumensummenkurve und Porenvolumenverteilung Mörtel PZ04

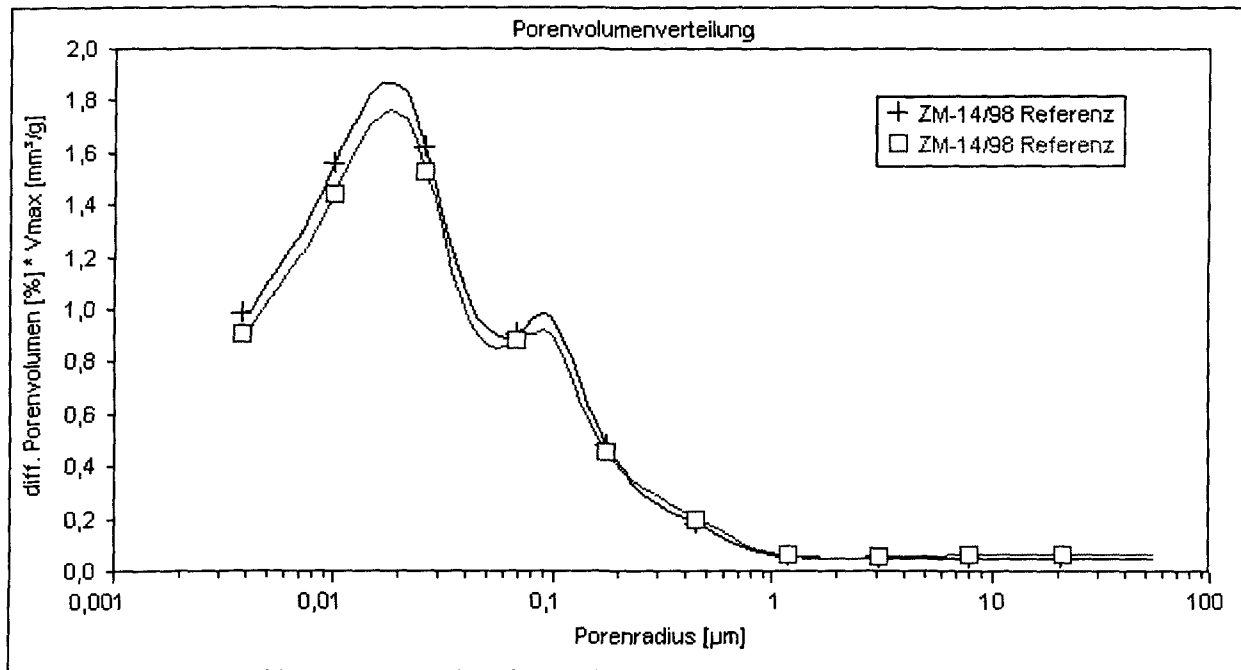
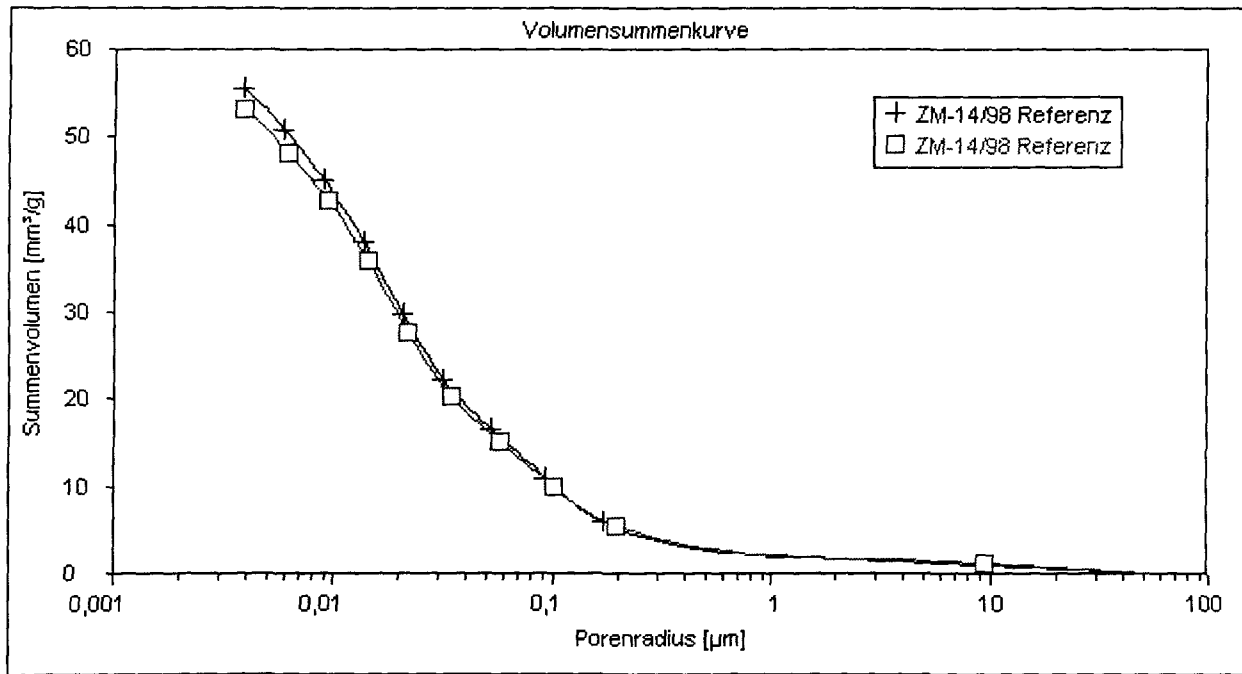


Abb. 8: Volumensummenkurve und Porenvolumenverteilung Mörtel PZ06

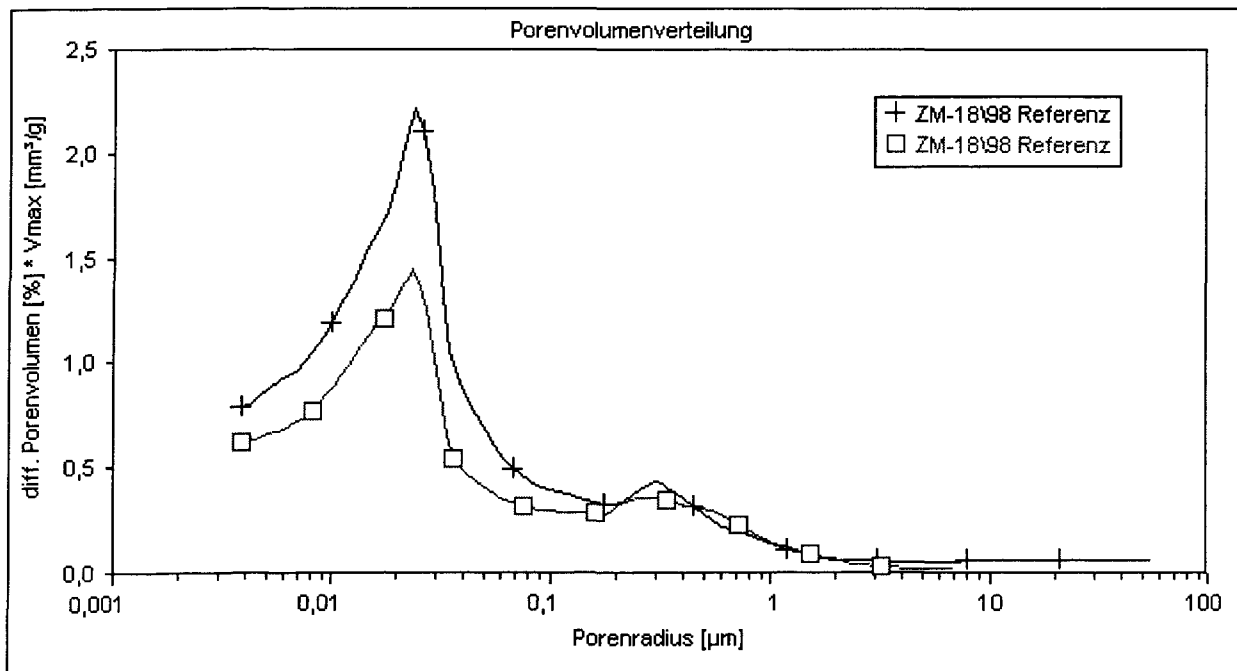
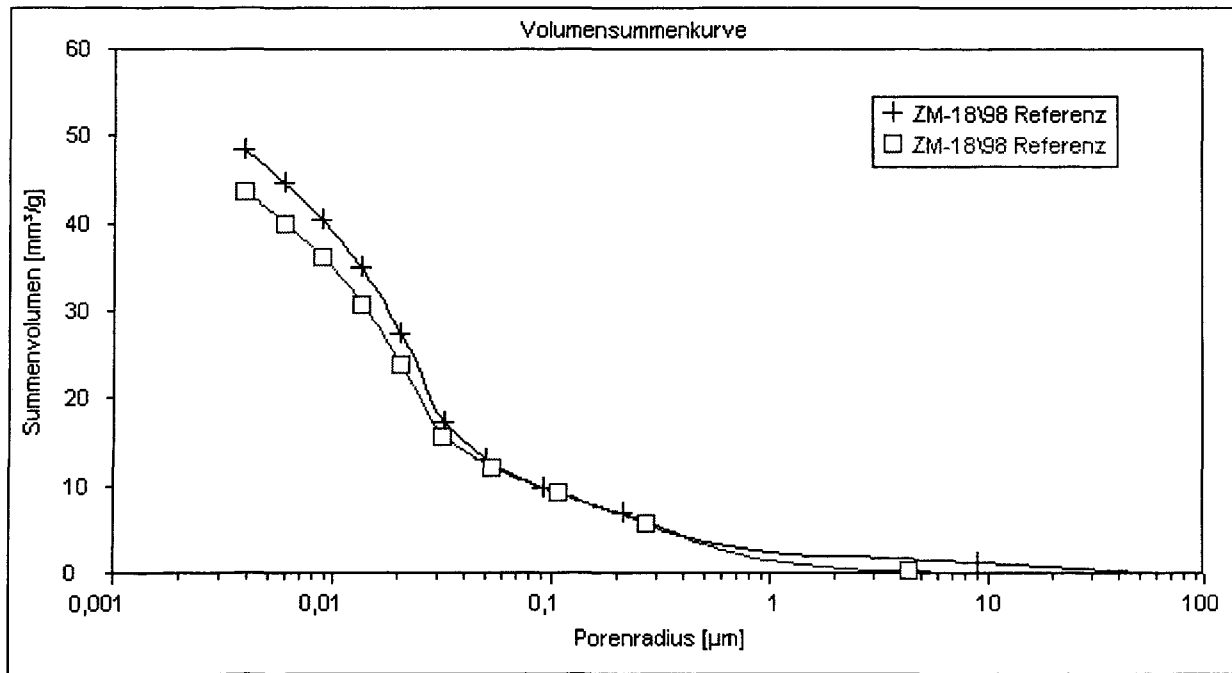


Abb. 9: Volumensummenkurve und Porenvolumenverteilung Mörtel HS04

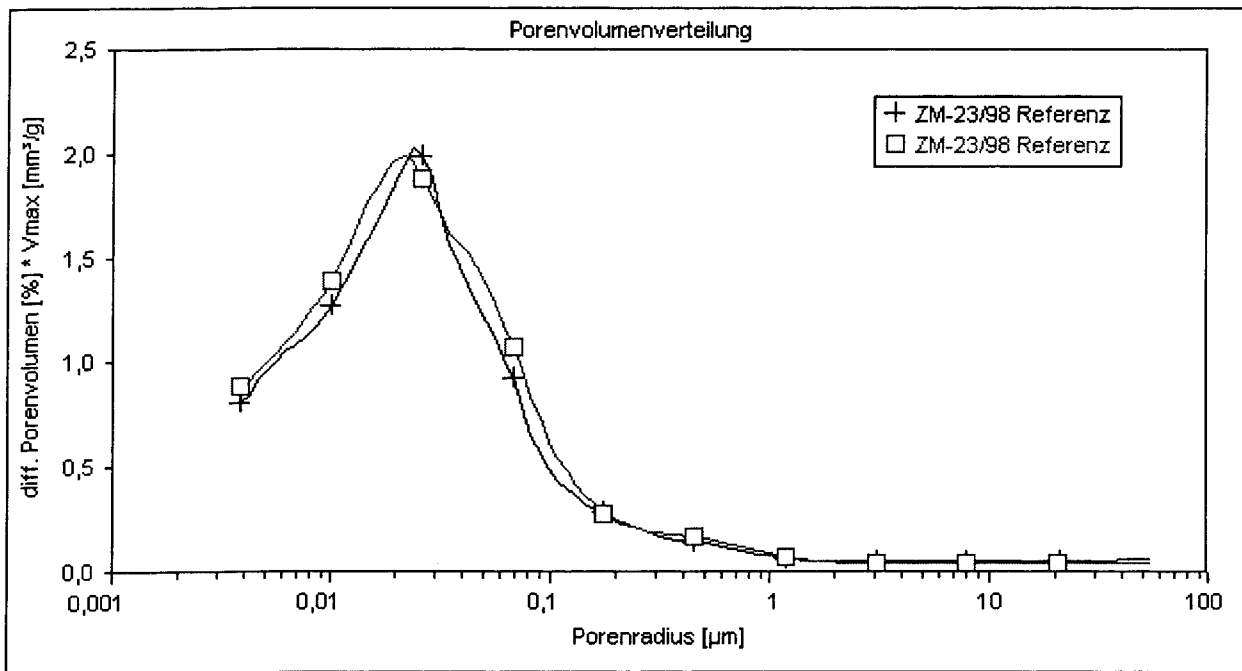
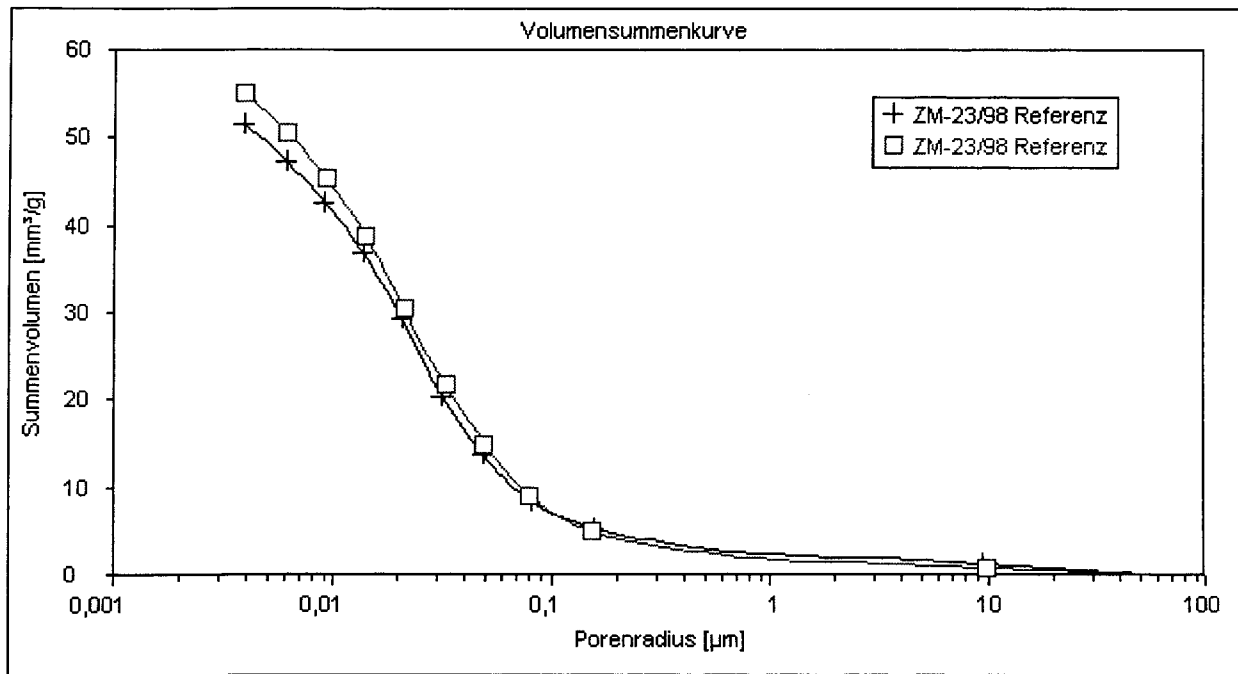


Abb. 10: Volumensummenkurve und Porenvolumenverteilung Mörtel HS06

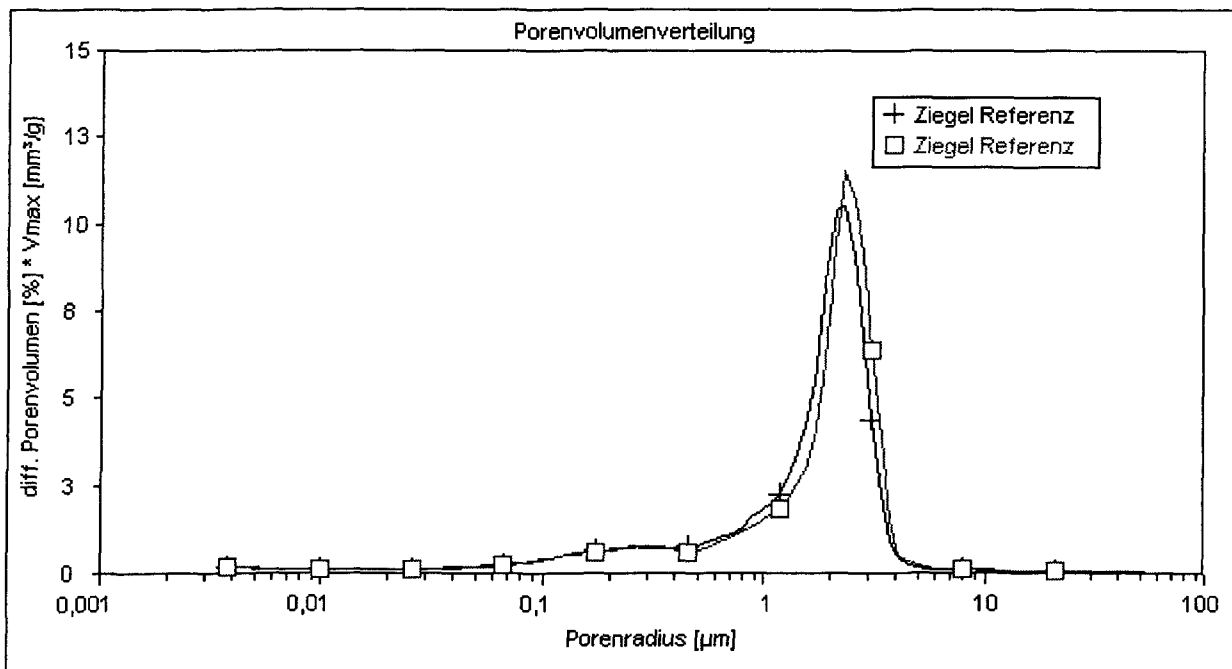
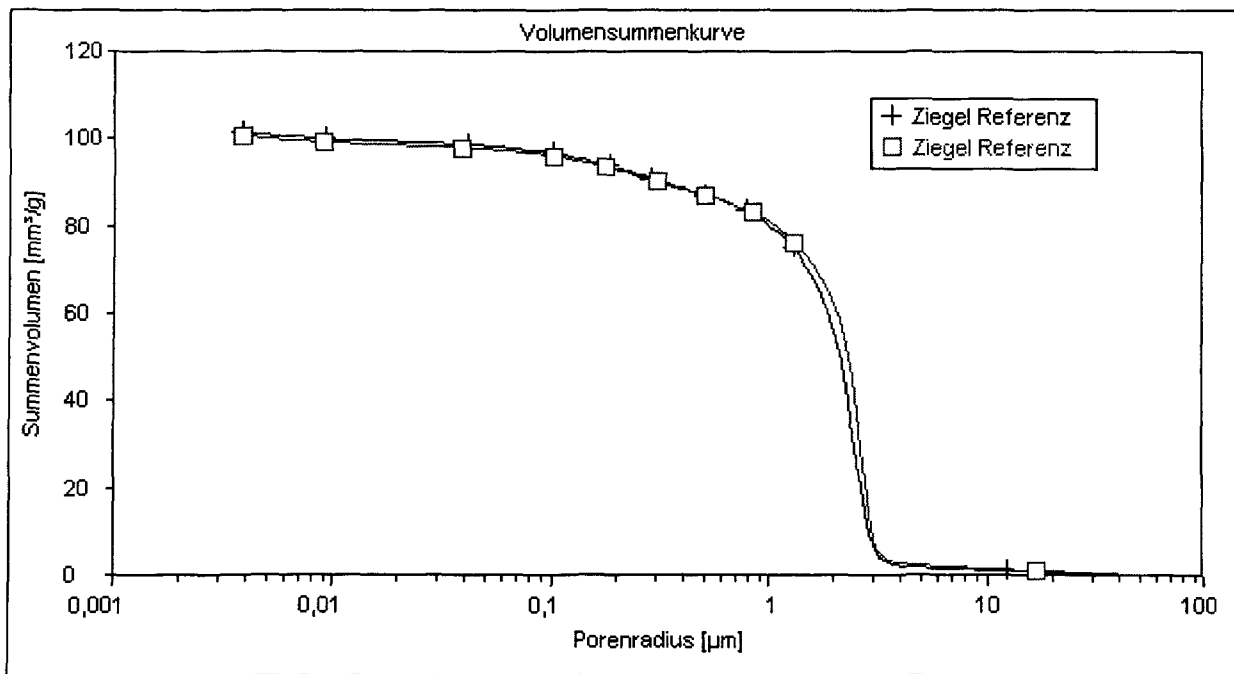


Abb. 11: Volumensummenkurve und Porenvolumenverteilung des Ziegelmaterials

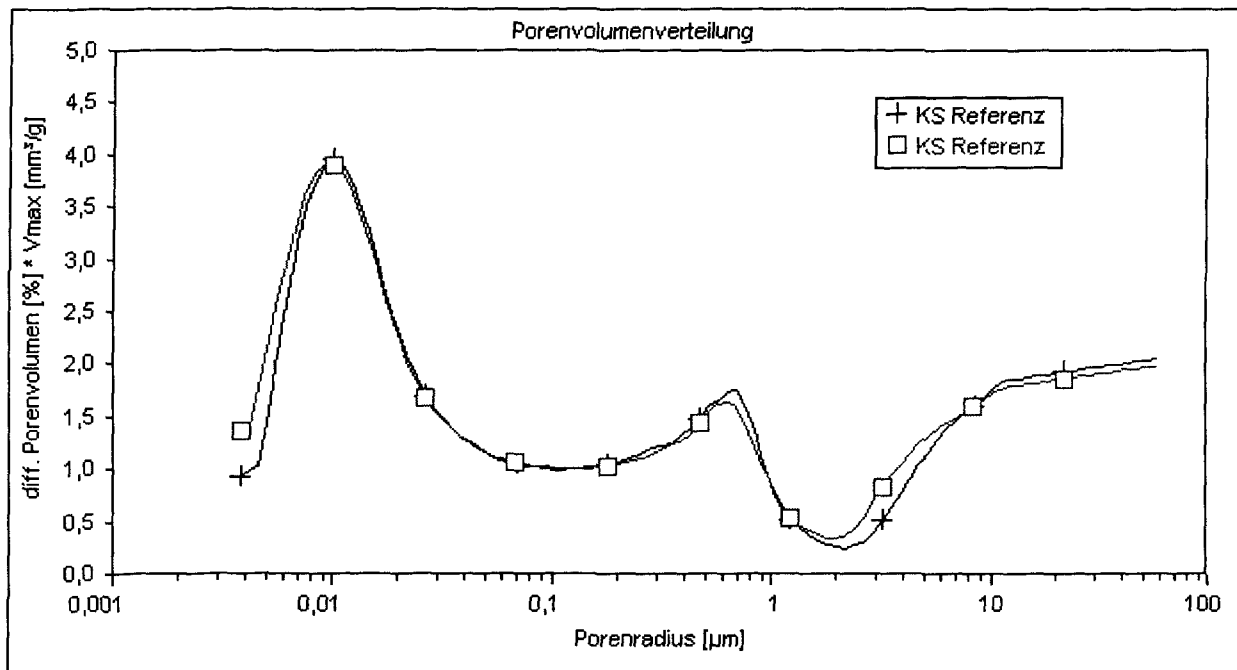
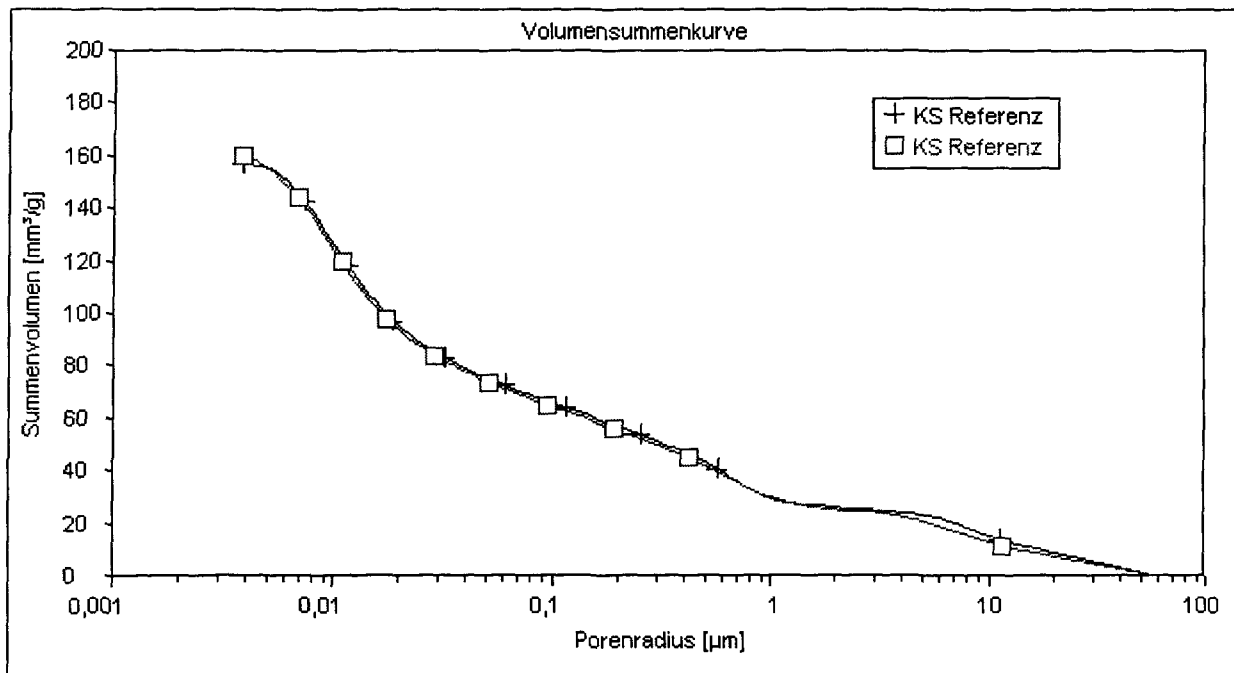


Abb. 12: Volumensummenkurve und Porenvolumenverteilung des Kalksandsteins

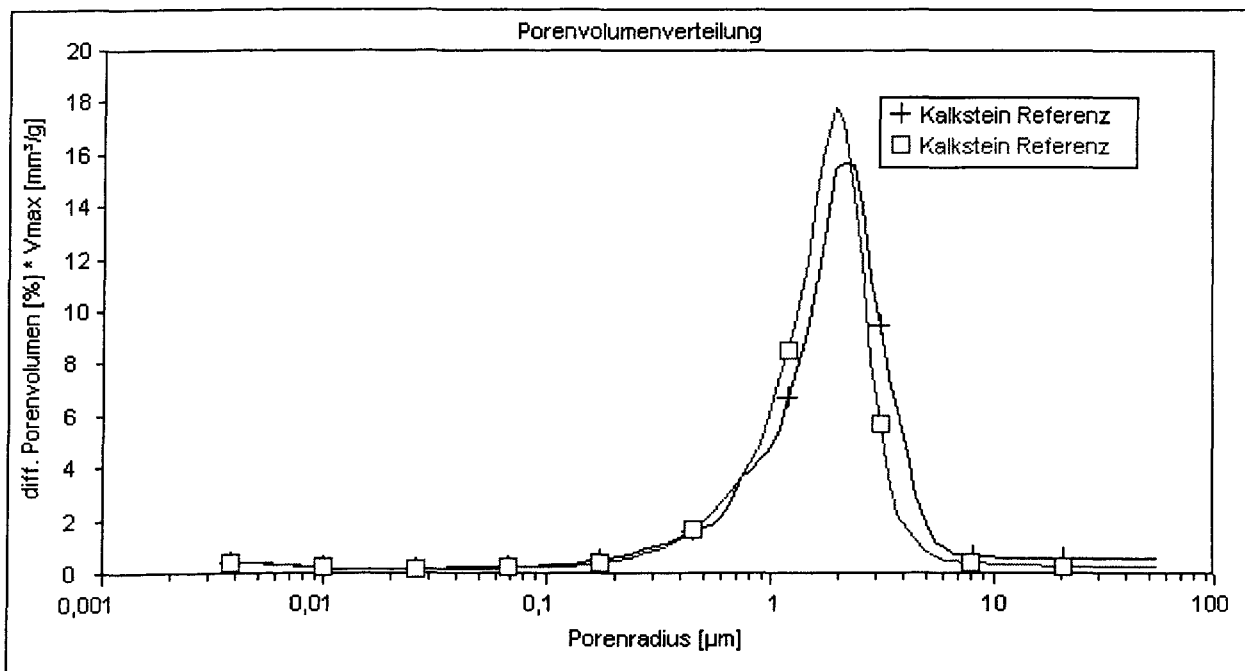
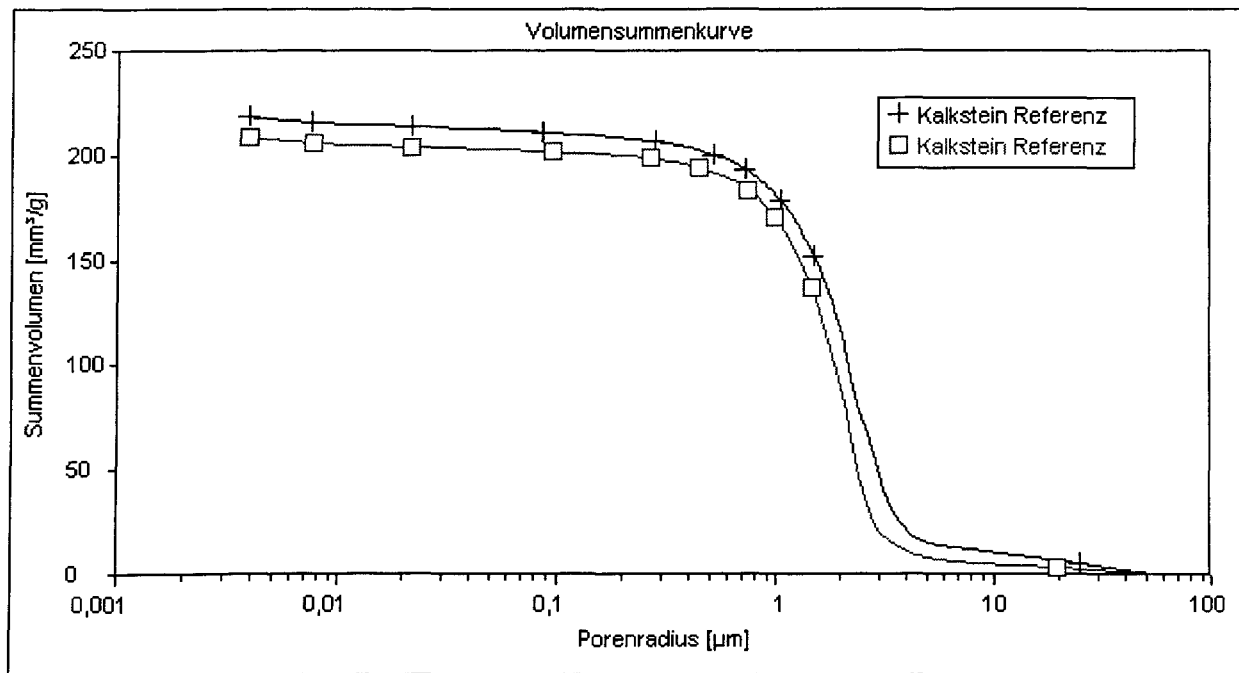


Abb. 13: Volumensummenkurve und Porenvolumenverteilung des Kalksteins

2.4.2 Kristallisationsversuche und deren Simulation

Mit den Probematerialien wurden 14 verschiedene Versuche durchgeführt mit dem Ziel in den Materialien eine Kristallisation mit den ggf. damit verbundenen Schädigungen hervorzurufen. Zur Überprüfung des Schädigungsmodells wurden diese Versuche mit dem erweiterten Programm Transreac simuliert um die berechneten und experimentellen Ergebnisse zu vergleichen. Die Beaufschlagung der Proben erfolgte mit den in der folgenden Tabelle genannten Lösungen. Die Lösungen wurden in den experimentellen Versuchen wöchentlich ausgetauscht, um die chemische

Zusammensetzung näherungsweise konstant zu halten. In den Berechnungen wurde von einer konstanten chemischen Zusammensetzung ausgegangen.

Tab. 8: Übersicht über die Kristallisationsversuche (Zahlen stehen für Versuchsnummern)

Material	Salzlösung		
	Na ₂ SO ₄	NaCl	CaSO ₄
	44 g/l Na ₂ SO ₄	100 g/l NaCl	1 g/l CaSO ₄ ·2H ₂ O
PZ 04	1	3	
PZ 06	2	5	
HS 04	4	6	
HS 06	7	8	
Ziegel		9	10
Kalksandstein		11	13
Kalkstein		14	12

2.4.2.1 Experimentelle Versuchsdurchführung

Als Probekörper für die Kristallisationsversuche wurden Zylinder (\varnothing 10cm, h=5cm) hergestellt. Die Proben wurden bis zu Versuchsbeginn unter Wasser gelagert. Sie wurden seitlich mit Epoxidharz abgedichtet, um für die Simulationsrechnungen von einem eindimensionalen Stofftransport ausgehen zu können. Abbildung 14 zeigt schematisch den Aufbau der Versuche zur Schädigung durch Kristallisationsprozesse. Die zylinderförmigen Proben wurden von unten mit der jeweiligen Salzlösung beaufschlagt. Am oberen Ende der Proben wird über eine NaCl-Feuchtelösung eine konstante relative Luftfeuchte von 75 % eingestellt, so dass eine Verdunstung des Lösungsmittels eintrat. Auf diese Weise wurde ein kontinuierlicher kapillarer Lösungsstrom in den Proben erzeugt. Durch Wägung der Feuchtelösung wurde der Feuchtetransport durch die Proben aufgezeichnet.

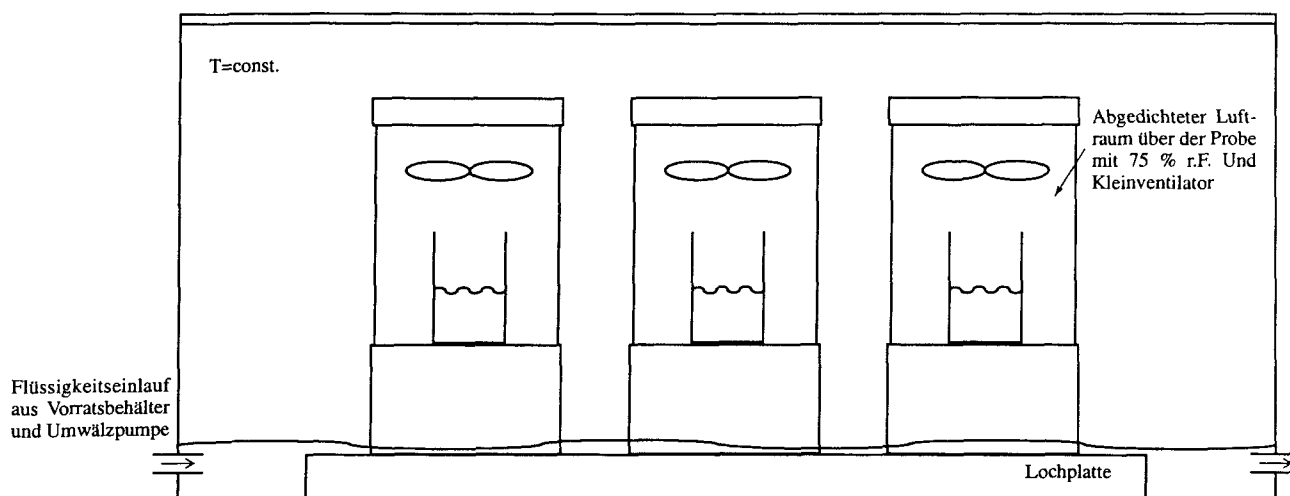


Abb. 14: Versuchsaufbau zur Schädigung durch Kristallisationsprozesse

Während der Versuche wurde die Dehnungen über eine ortsabhängige Messung des Zylinderdurchmessers mit einer digitalen Schieblehre ermittelt. Als signifikant wurden Dehnungen größer 0,1 % angesehen. Diese Dehnung ist deutlich größer als die Zugbruchdehnung der Materialien.

Nach 50, 100 (Versuche 12-14) bzw. 200 Tagen (Versuche 1-10) und 300 Tagen (Versuchsende) wurden Proben aus den Versuchen entnommen und in Scheiben mit 1 cm Dicke zersägt. An diesen Probenscheiben wurde der Phasenbestand, die Spaltzugfestigkeit und die Porenradienverteilung ortsabhängig bestimmt.

Die Messung der Spaltzugfestigkeit erfolgte wieder an Prismen 1x1x4 cm, die wie im Falle der unkorrodierten Probenmaterialien diagonal ohne Lasteinleitungstreifen geprüft wurden. Die Spaltzugfestigkeiten wurden nur an Probenmaterial aus 0-1 cm, 2-3 cm und 4-5 cm Entfernung vom Kontakt zur beaufschlagten Oberfläche bestimmt. Diese Messung erfolgte nach Versuchsende (300 Tage). Pro Parameter (Lage zur Beaufschlagungsfläche, Versuch) wurden 3 Parallelproben untersucht. Auch die Porosität und Porenradienverteilung wurde an Proben wie oben eingeschränkt bestimmt. Wie bei den unkorrodierten Materialien wurden diese nicht vollständig getrocknet wie sonst üblich, sondern über gesättigter LiCl-Lösung bis zur Gewichtskonstanz gelagert. Dadurch bleiben viele wasserhaltige empfindliche Substanzen bei der Probenvorbereitung erhalten. Die Zugänglichkeit der Poren bleibt von dieser unvollständigen Trocknung praktisch unberührt. Im Falle der quecksilberdruckporosimetrischen Untersuchung wurden Doppelbestimmungen durchgeführt. Die Röntgenphasenanalysen wurden von allen 5 Probenscheiben mit unterschiedlichem Abstand zur Beaufschlagungsfläche durchgeführt (ebenfalls Doppelanalysen). Dabei haben wir uns i.w. auf qualitative Analysen beschränkt.

2.4.2.2 Simulation der Kristallisationsversuche

Die Simulation der Kristallisationsversuche erfolgte unter Verwendung der in Kapitel 2.4.1 aufgeführten und experimentell gemessenen Materialkennwerte, sowie unter Verwendung der in Kapitel 2.3.3. genannten Eingangsdaten für das Schädigungsmodell. Zur Berechnung des thermodynamisch stabilen Phasenbestandes wurde ein existierender Satz von thermodynamischen Daten der auftretenden Spezies benutzt der in /SCH96/ näher beschrieben wurde. Auch die Behandlung von festen Mischphasen erfolgte wie in /SCH96/ beschrieben. In den hier durchgeführten Simulationsberechnungen wurden grundsätzlich die im Folgenden aufgeführten chemischen Spezies berücksichtigt. Aus der chemischen Ausgangszusammensetzung des Systems wurden je nach Versuch die möglichen Spezies für die Berechnungen automatisch ausgewählt.

CaCO_3 (Calcit), CaCO_3 (Aragonit), K_2CO_3 , $\alpha \text{Na}_2\text{CO}_3$, $\beta \text{Na}_2\text{CO}_3$

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
 $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

H_2O , SiO_2 (amorph), $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$, Na_2O , K_2O

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (amorph), AlOOH (Böhmit), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Gibbsit), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (amorph), KOH ,
 NaOH ,

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gips), CaSO_4 (Anhydrit), NaCl

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , H^+ , K^+ , Na^+

OH^- , SO_4^{2-} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-

CO_2^0

CO_2 gas (Partialdruck wie in Luft)

Es wurden jeweils eindimensionale Simulationen mit 8 Ortselementen durchgeführt. Die anstehende Lösung und die Gasphase wurden durch jeweils ein Ortselement abgebildet, die 5 cm dicken Proben durch je 6 Ortselemente. Die Aufteilung der Ortselemente wurde dem jeweiligen Prozess angepasst. Die Versuche mit Mörtel wurden am Kontakt zur Lösung enger elementiert (bis 5 mm Auflösung), die Versuche mit Ziegel, Kalksandstein und Kalkstein am Kontakt zur Luft (bis 1 mm Auflösung).

Da es nicht Aufgabe des Projektes war, die Module zur Berechnung von Stofftransportprozessen zu verbessern wurde der berechnete Feuchtedurchgang durch die Proben an die experimentell gemessenen Werten angepasst. Die Daten sind in den folgenden Kapiteln angegeben. Im Verlauf der Simulationsberechnungen hat sich herausgestellt, dass auch die Diffusion gelöster Teilchen einen erheblichen Beitrag zum gesamten Stofftransport leistete und nicht nur der „Huckepacktransport“ über das kapillare Hindurchleiten der Lösungen. Leider wurde dies erst sehr spät entdeckt. Unter diesem Gesichtspunkt hat sich der gewählte Versuchsaufbau nicht bewährt, da der Stofftransport ursprünglich alleine über den leicht messbaren Feuchtedurchgang beschrieben werden sollte. So mussten für die Simulationsberechnungen auch Diffusionskoeffizienten der Materialien angesetzt werden, die jedoch nicht mehr experimentell ermittelt werden konnten. Für die Mörtel mit Wasserzementwert 0,6 wurden als Schätzwerte die Diffusionskoeffizienten eines Zementmörtels mit $W/Z=0,6$ aus [SCH96] angesetzt, für die Mörtel mit $W/Z=0,4$ wurden diese Daten auf 33 % vermindert. Für die Materialien Ziegel, Kalksandstein und Kalkstein wurden aus der Literatur Diffusionskoeffizienten für gelösten Ionen in Wasser entnommen und mit der Porosität der Materialien (0...1) multipliziert. Bei diesen relativ porösen Materialien ist dies eine zwar grobe, hier jedoch akzeptable Näherung.

2.4.2.3 Zementmörtel PZ06 in Kontakt mit Na_2SO_4 -Lösung (Versuch 2)

2.4.2.3.1 Makroskopische Beobachtungen

Parallel zur Umfangslinie der Zylinder konnten am Kontakt zur Lösung Risse beobachtet werden.

2.4.2.3.2 Feuchtetransport

Die folgende Abbildung zeigt den Feuchtetransport durch die Proben während des Versuchs. In der rechnerischen Simulation wurde der beobachtete Feuchtetransport über einen konstanten Feuchtedurchgang von 92,6 mg/Tag angenähert.

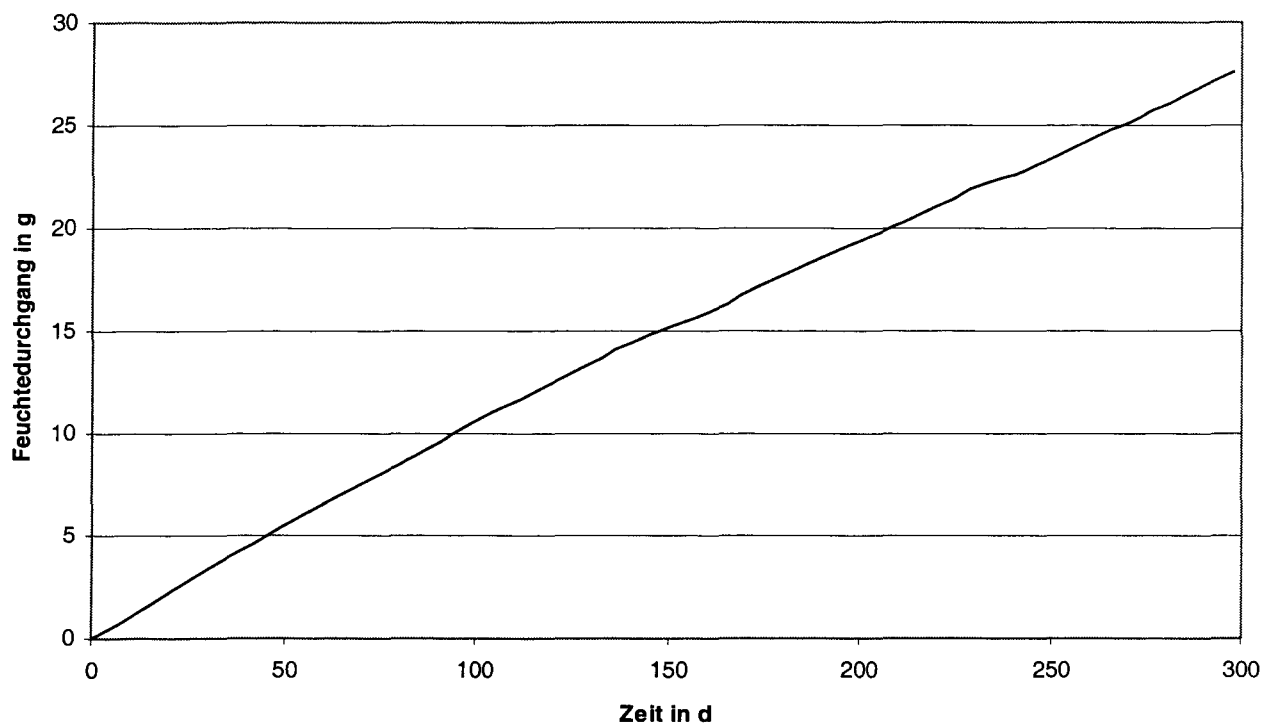


Abb. 15: Feuchtetransport durch den Zementmörtel PZ06 in Kontakt mit der Na_2SO_4 -Lösung und einer relativen Luftfeuchte von 75 % r.F. an der Verdunstungsseite.

2.4.2.3.3 Dehnungen

Die folgende Abbildung zeigt die aufgetretenen Dehnungen.

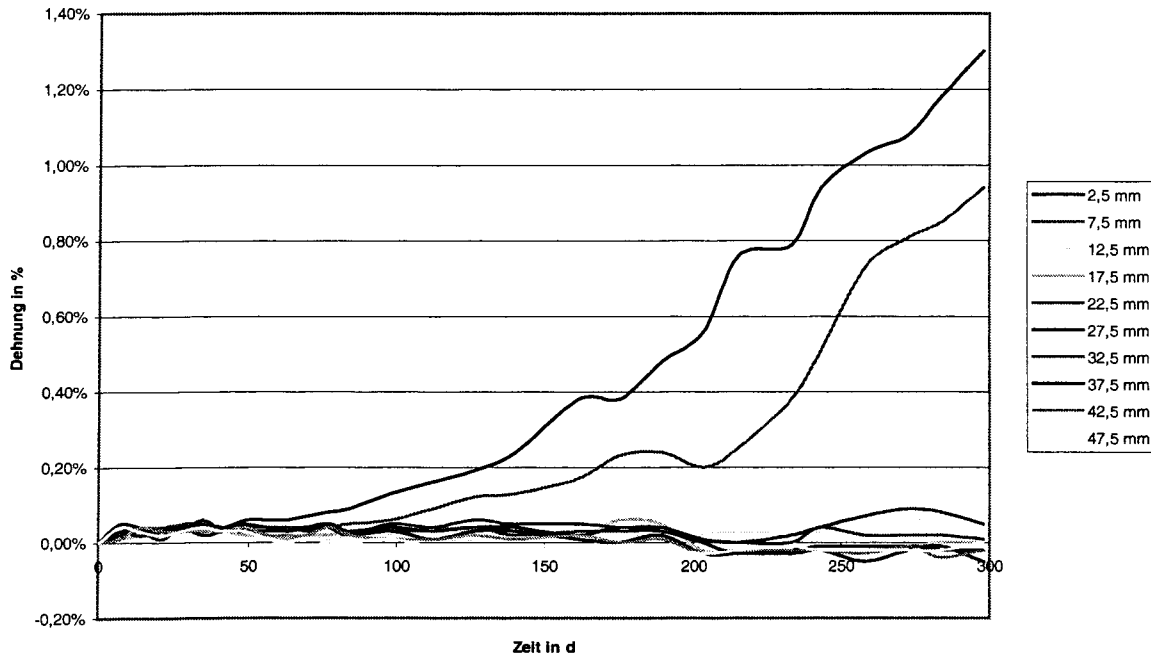


Abb. 16: Orts- und zeitabhängige Dehnungen bei Einlagerung des Zementmörtels PZ06 in Na_2SO_4 -Lösung. Die Ortsangabe bezeichnet den Abstand zur Kontaktfläche mit der Lösung.

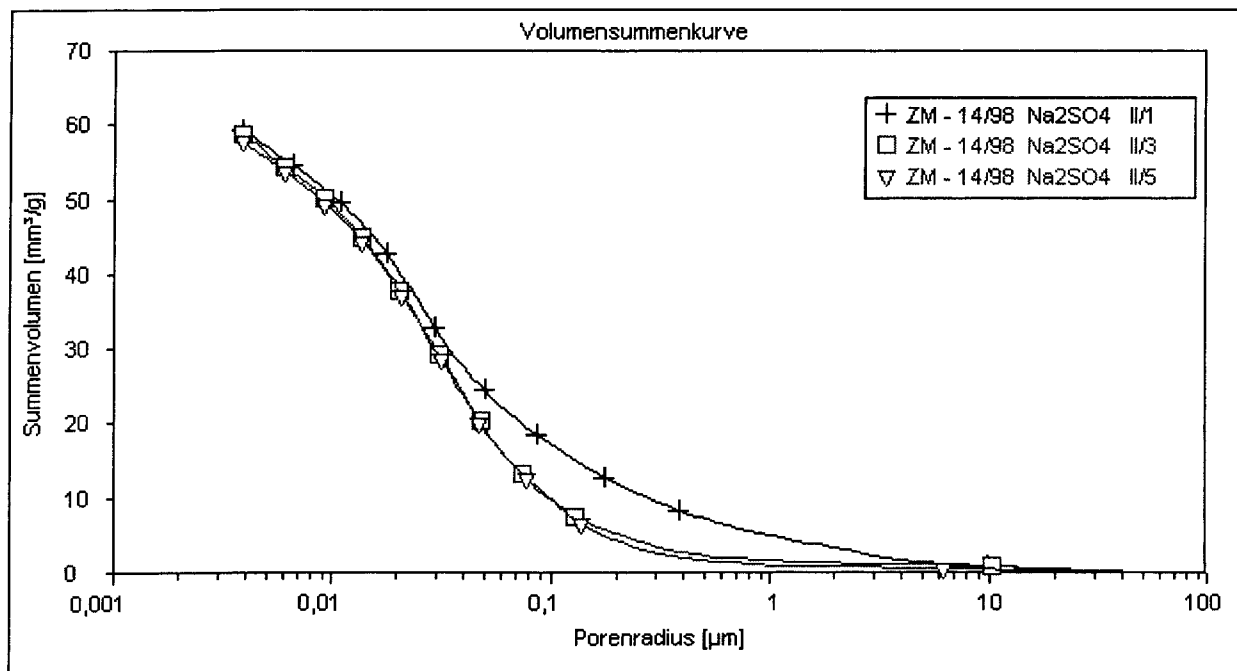
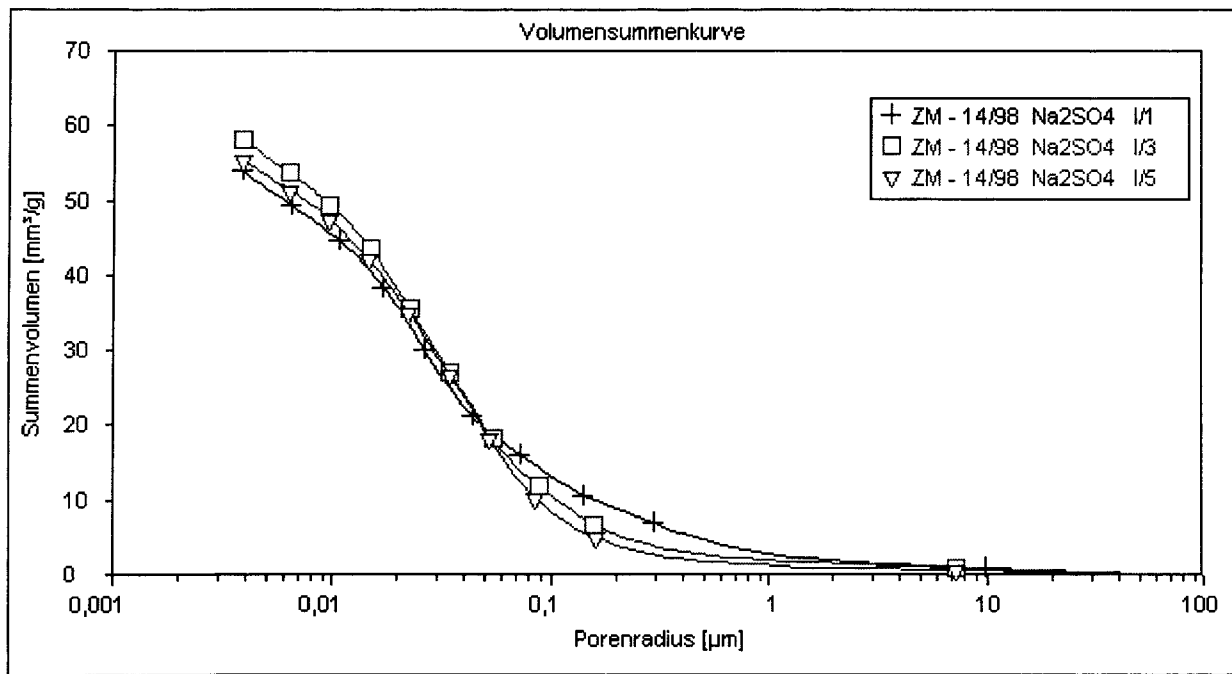
Die Abbildung zeigt deutliche Treibdehnungen am lösungsbeaufschlagten Rand der Proben. In den Simulationsberechnungen traten nur am 1. festen Orteselement (entspricht 2,5 mm in der Abbildung) Dehnungen auf. Sie betrugen am Versuchsende 1,05 %. Der berechnete Kristallisationsdruck nach Everett betrug 135 N/mm^2 , die daraus berechnete Vergleichsspannung von 341 N/mm^2 führt zur Rissbildung und Treiben. Der maximale Kristallisationsdruck aus einer Übersättigung der Porenlösung bei ausgeschalteter Berechnung nach Everett betrug dagegen nur $5,9 \text{ N/mm}^2$. Die daraus berechnete Vergleichsspannung von $14,9 \text{ N/mm}^2$ reicht für eine Treibrissbildung nicht aus (angenommene Zugfestigkeit der Porenwandung 70 N/mm^2).

2.4.2.3.4 Veränderungen des Phasenbestandes

Der anfänglich vorhandene Ettringit wurde mit der Zeit mehr oder weniger abgebaut. Am Kontakt zur Lösung war jedoch eine Ettringitneubildung sicher nachweisbar. Diese Ettringitneubildung war auf den Bereich des ersten Zentimeters ab dem Kontakt zur Lösung beschränkt. Dem entspricht das Ergebnis der Simulationsberechnung.

2.4.2.3.5 Veränderungen der Porosität und Porenstruktur

Die folgenden Abbildungen zeigen die mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität und Porenradienverteilung nach 300 Tagen Beaufschlagung.



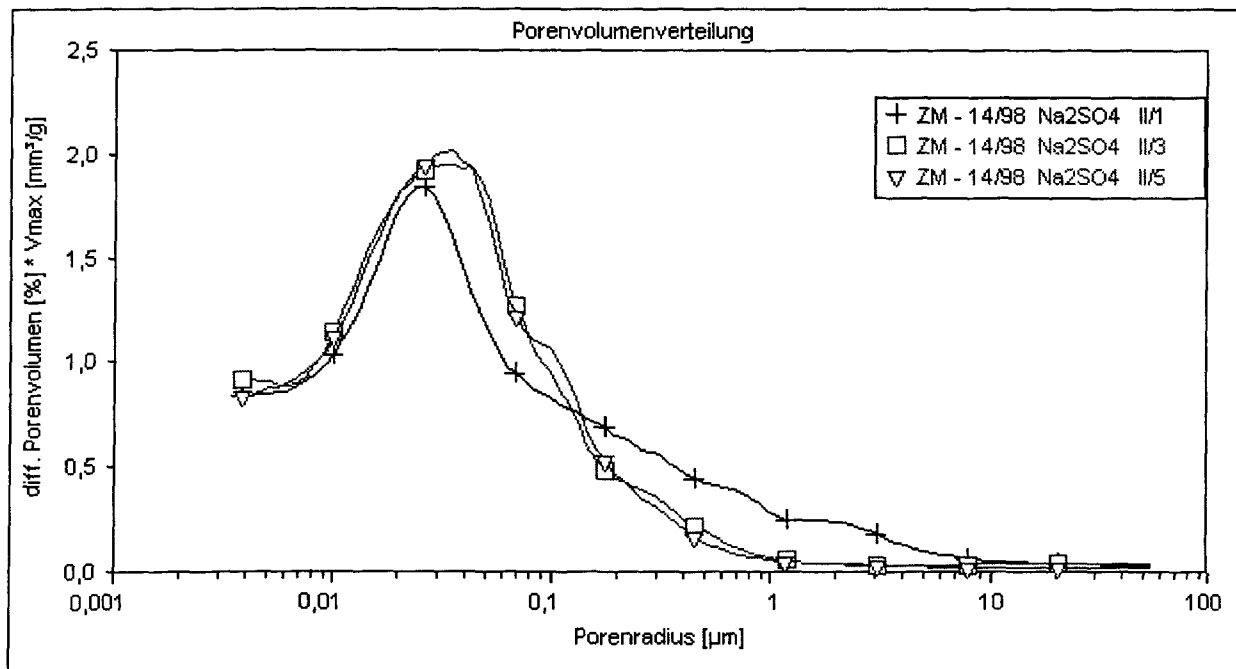
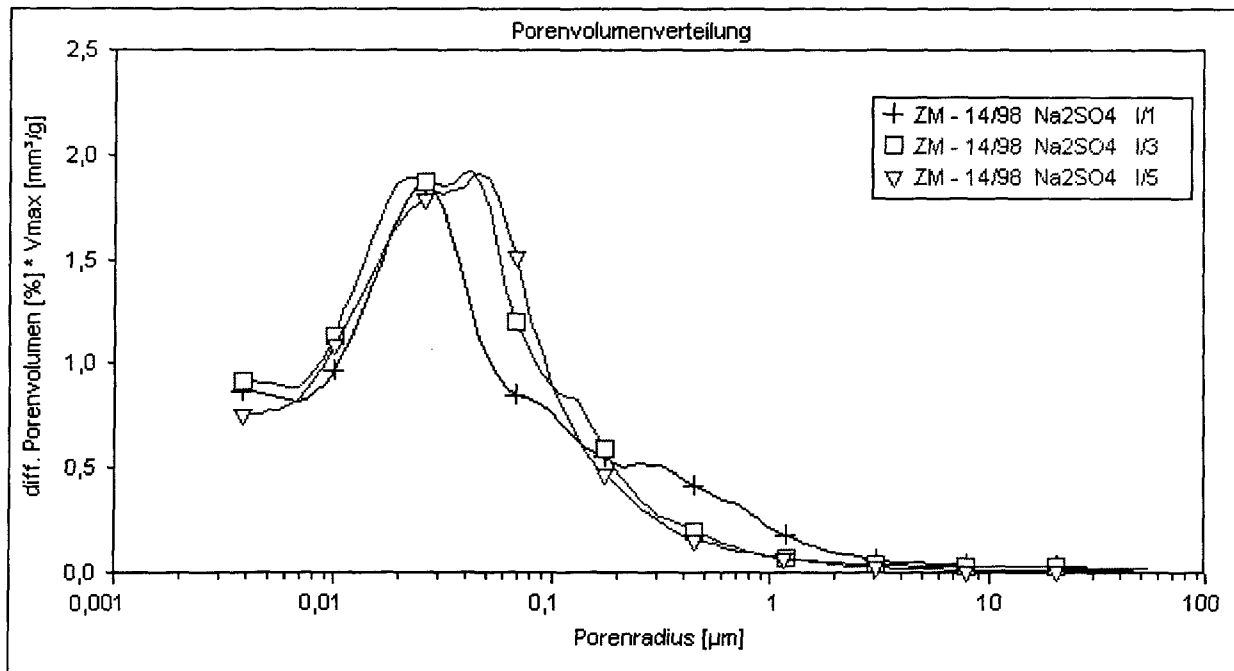


Abb. 17: Porenradienverteilung der Zementmörtelproben PZ06 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit Na₂SO₄-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Probenbezeichnung 1: 0-1 cm, 3: 2-3 cm und 5: 4-5 cm Abstand zur beaufschlagten Fläche.

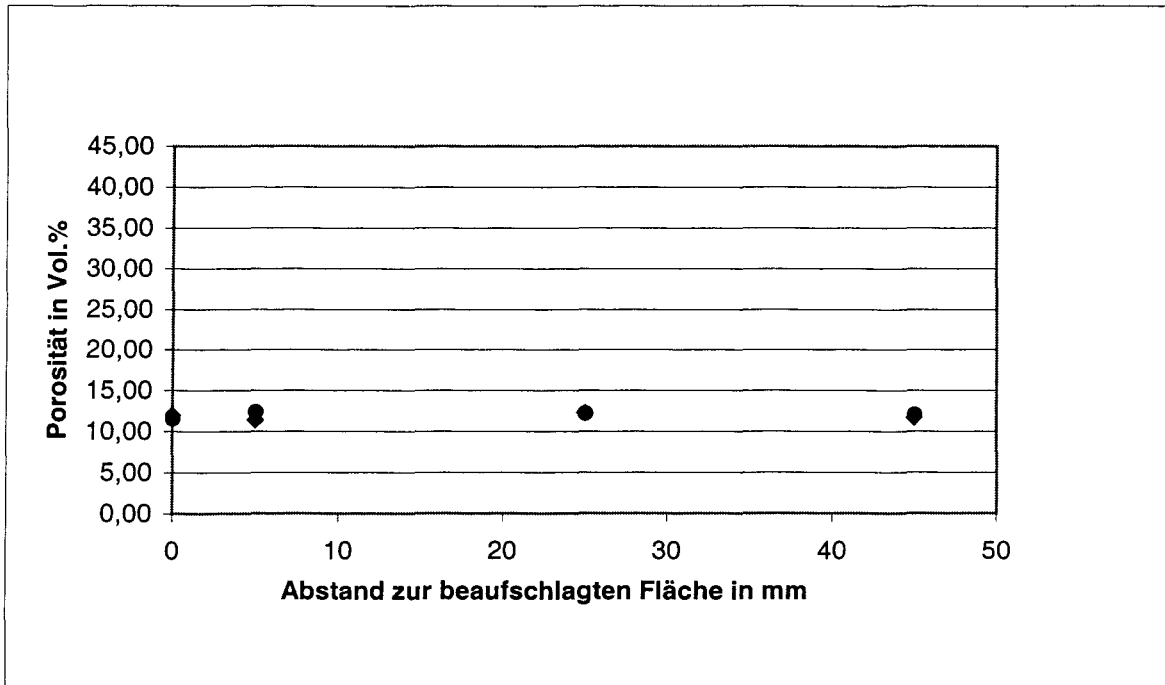


Abb. 18: Mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität der Zementmörtelproben PZ06 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit Na_2SO_4 -Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Eintrag bei Null mm: Porosität des unkorrodierten Materials.

2.4.2.3.6 Veränderungen der Festigkeit

Die folgende Abbildung zeigt die Spaltzugfestigkeit der Zementmörtelproben PZ06 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit Na_2SO_4 -Lösung. Zum Vergleich ist auch die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials angegeben.

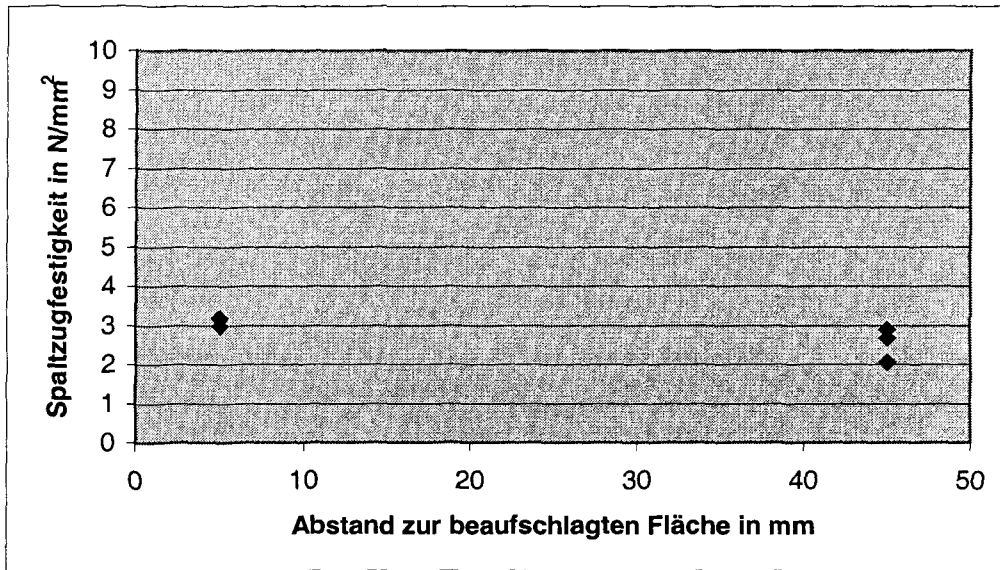


Abb. 19: Spaltzugfestigkeit der Zementmörtelproben PZ06 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit Na_2SO_4 -Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials betrug $3,4 \pm 0,3 \text{ N/mm}^2$.

2.4.2.4 Zementmörtel PZ04 in Kontakt mit Na_2SO_4 -Lösung (Versuch 1)

2.4.2.4.1 Makroskopische Beobachtungen

Parallel zur Umfangslinie der Zylinder konnten am Kontakt zur Lösung Risse beobachtet werden.

2.4.2.4.2 Feuchtetransport

Die folgende Abbildung zeigt den Feuchtetransport durch die Proben während des Versuchs. In der rechnerischen Simulation wurde der beobachtete Feuchtetransport über einen konstanten Feuchtedurchgang von $34,2 \text{ mg/Tag}$ angenähert.

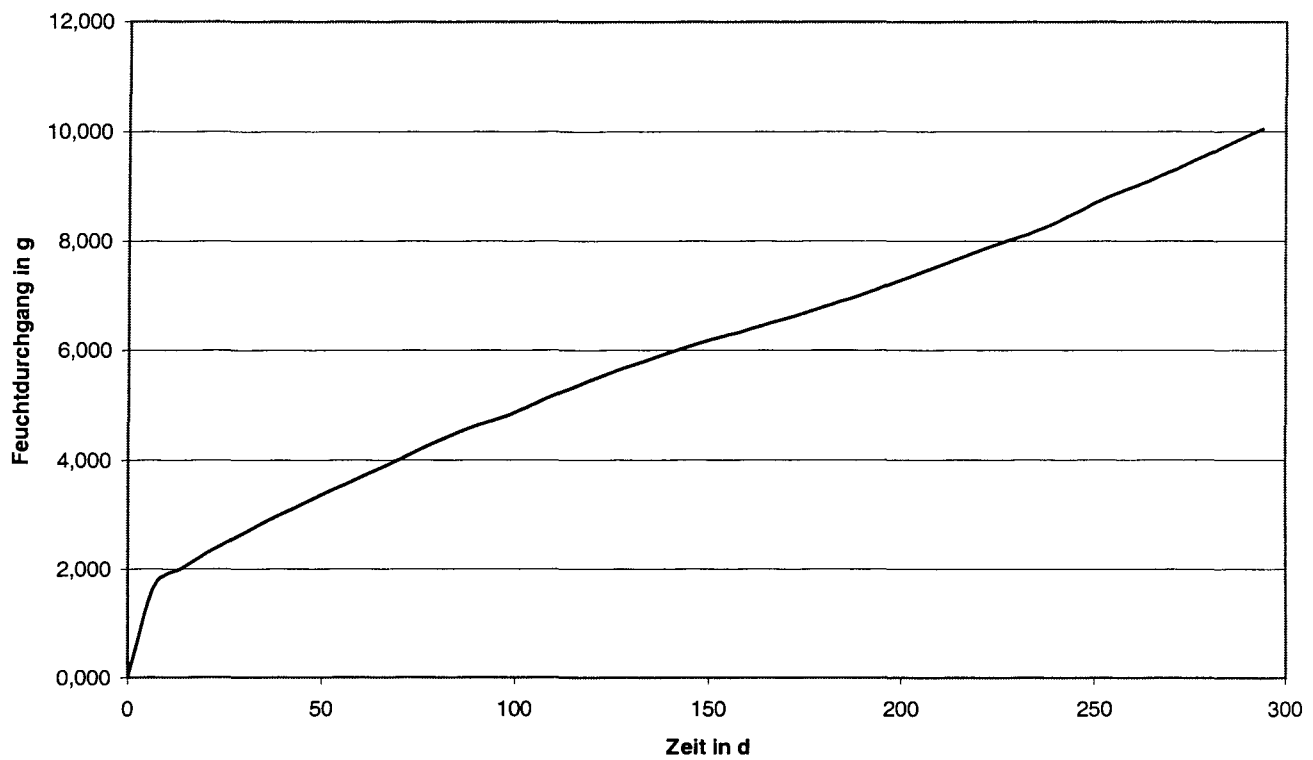


Abb. 20: Feuchtetransport durch den Zementmörtel PZ04 in Kontakt mit der Na_2SO_4 -Lösung und einer relativen Luftfeuchte von 75 % r.F. an der Verdunstungsseite.

2.4.2.4.3 Dehnungen

Die folgende Abbildung zeigt die aufgetretenen Dehnungen.

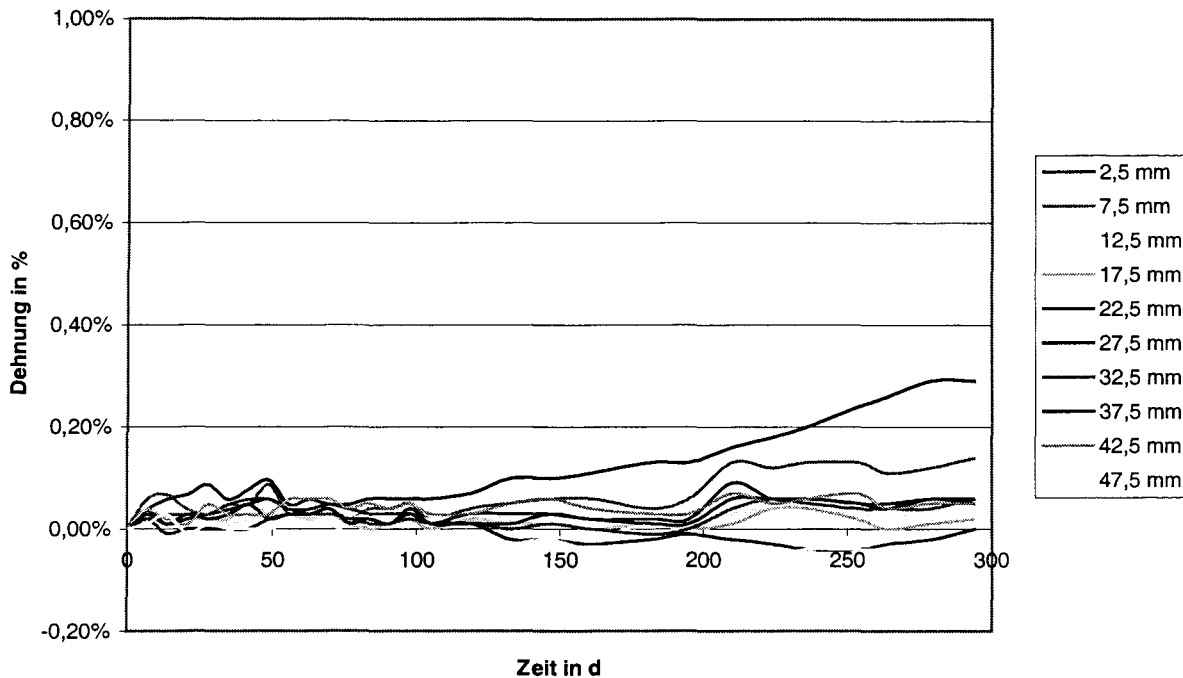


Abb. 21: Orts- und zeitabhängige Dehnungen bei Einlagerung des Zementmörtels PZ04 in Na_2SO_4 -Lösung. Die Ortsangabe bezeichnet den Abstand zur Kontaktfläche mit der Lösung.

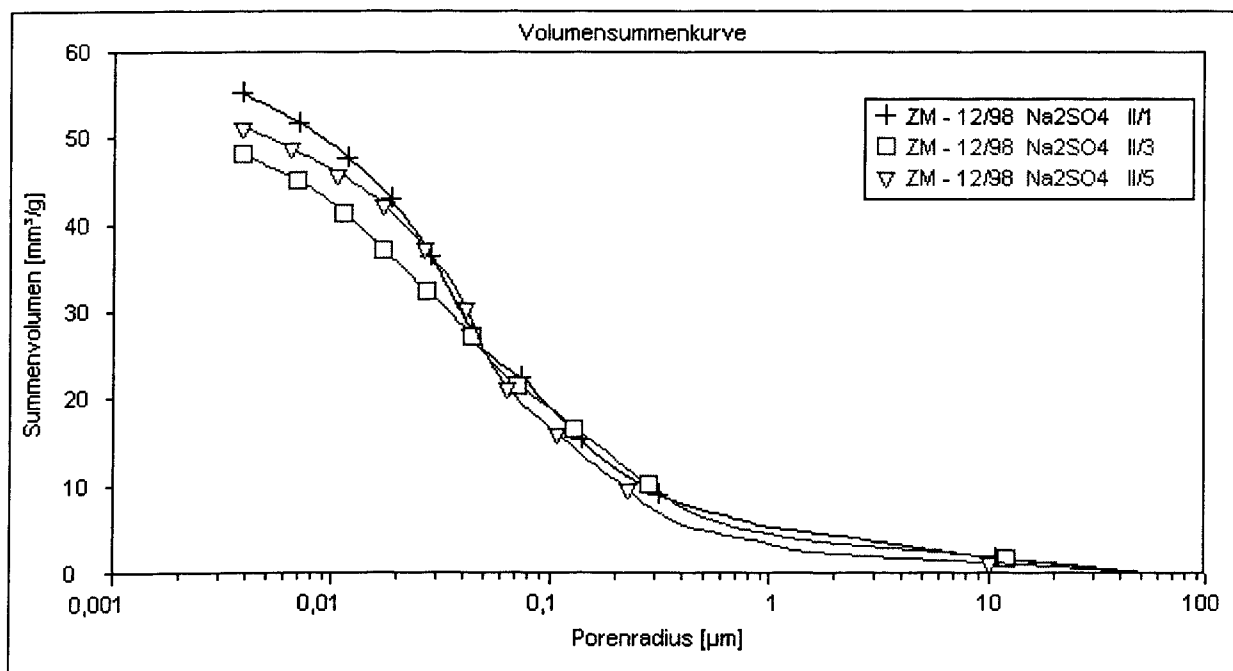
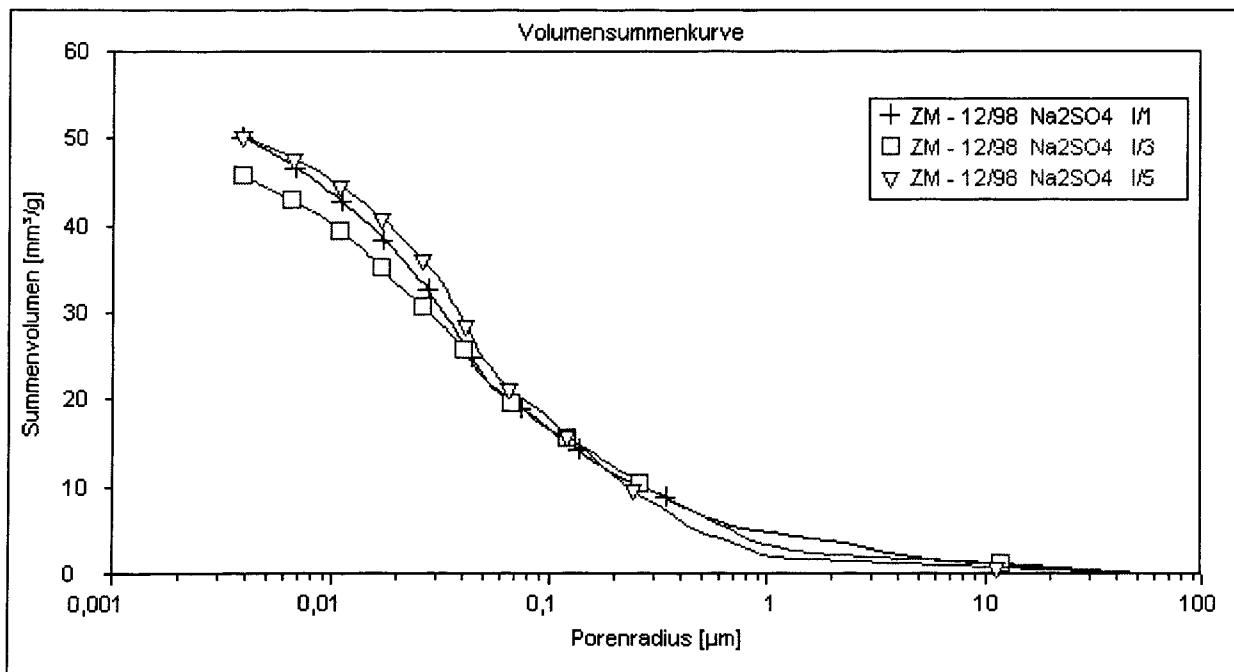
Die Abbildung zeigt Treibdehnungen am lösungsbeaufschlagten Rand der Proben, die jedoch deutlich kleiner sind als bei dem Mörtel PZ06. In den Simulationsberechnungen traten nur am 1. festen Ortselement (entspricht 2,5 mm in der Abbildung) Dehnungen auf. Sie betrugen am Versuchsende 0,27 %. Der berechnete Kristallisationsdruck nach Everett betrug 229 N/mm^2 , die daraus berechnete Vergleichsspannung von 496 N/mm^2 führt zur Rissbildung und Treiben. Der maximale Kristallisationsdruck aus einer Übersättigung der Porenlösung bei ausgeschalteter Berechnung nach Everett betrug dagegen nur $2,8 \text{ N/mm}^2$. Die daraus berechnete Vergleichsspannung von $6,05 \text{ N/mm}^2$ reicht für eine Treibrissbildung nicht aus (angenommene Zugfestigkeit der Porenwandung 70 N/mm^2).

2.4.2.4.4 Veränderungen des Phasenbestandes

Der anfänglich vorhandene Ettringit wurde mit der Zeit mehr oder weniger abgebaut. Am Kontakt zur Lösung war jedoch eine Ettringitneubildung sicher nachweisbar. Dem entspricht das Ergebnis der Simulationsberechnung. Die berechneten Ettringitmengen waren deutlich geringer als beim Mörtel PZ06.

2.4.2.4.5 Veränderungen der Porosität und Porenstruktur

Die folgenden Abbildungen zeigen die mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität und Porenradienverteilung nach 300 Tagen Beaufschlagung.



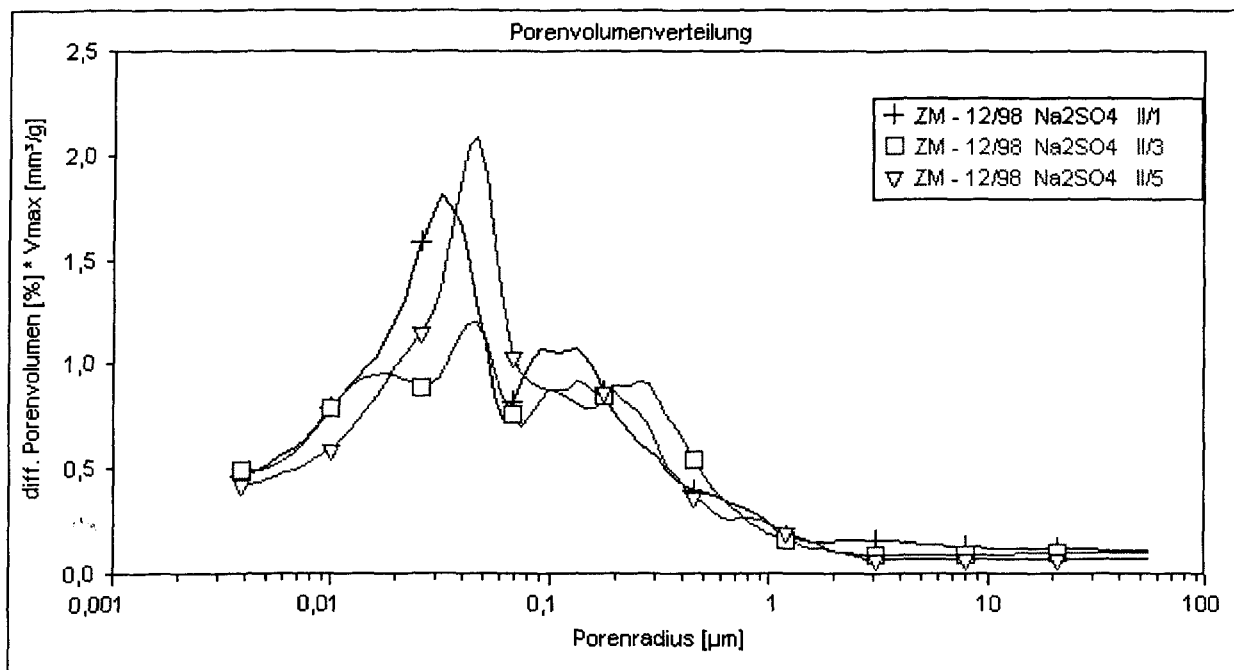
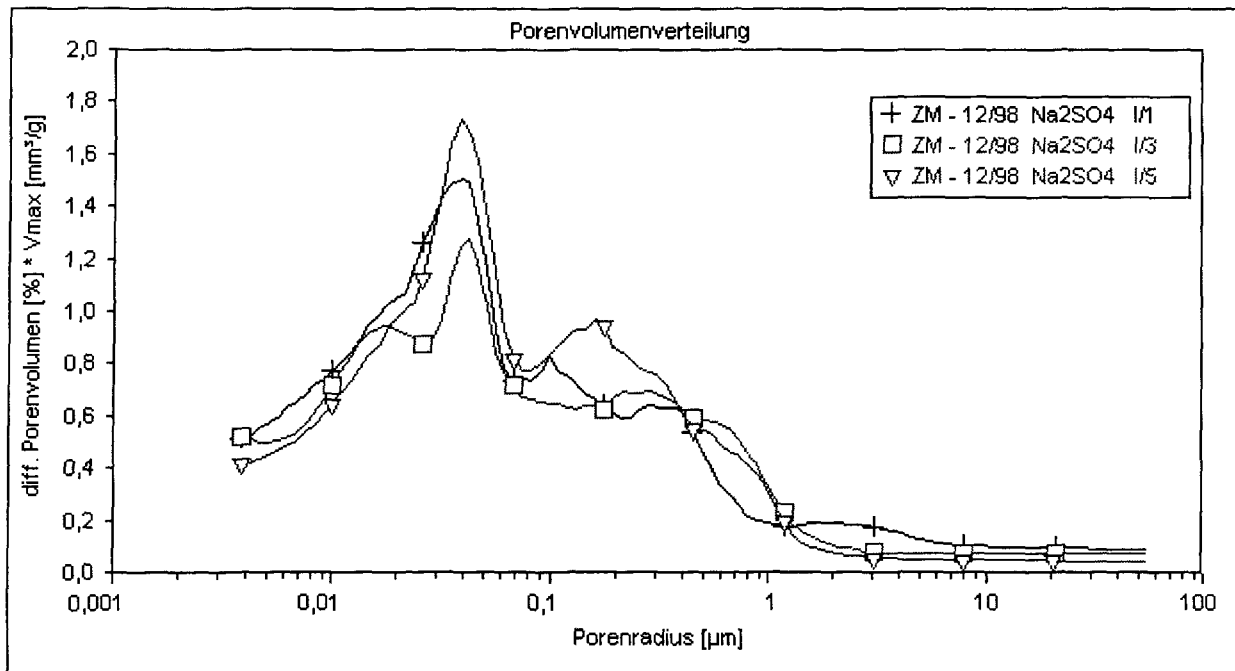


Abb. 22: Porenradienverteilung der Zementmörtelproben PZ04 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit Na₂SO₄-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Probenbezeichnung 1: 0-1 cm, 3: 2-3 cm und 5: 4-5 cm Abstand zur beaufschlagten Fläche.

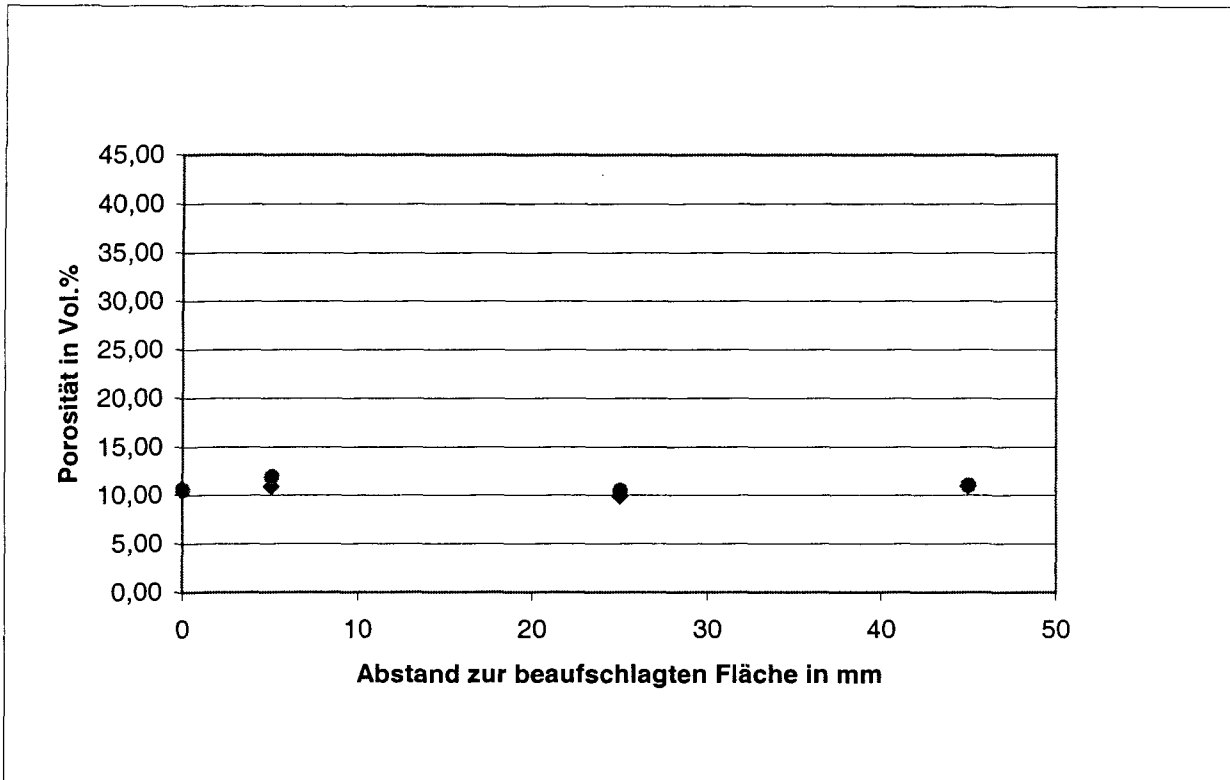


Abb. 23: Mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität der Zementmörtelproben PZ04 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit Na_2SO_4 -Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Eintrag bei Null mm : Porosität des unkorrodierten Materials.

2.4.2.4.6 Veränderungen der Festigkeit

Die folgende Abbildung zeigt die Spaltzugfestigkeit der Zementmörtelproben PZ04 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit Na_2SO_4 -Lösung. Zum Vergleich ist auch die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials angegeben.

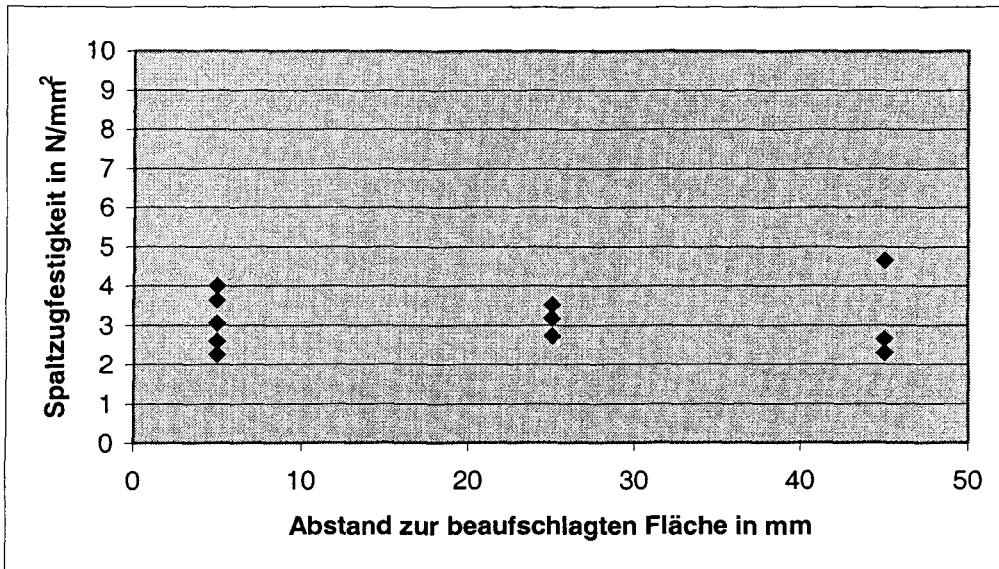


Abb. 24: Spaltzugfestigkeit der Zementmörtelproben PZ04 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit Na_2SO_4 -Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials betrug $4,2 \pm 0,8 \text{ N/mm}^2$.

2.4.2.5 Zementmörtel HS06 in Kontakt mit Na_2SO_4 -Lösung (Versuch 7)

2.4.2.5.1 Makroskopische Beobachtungen

Parallel zur Umfangslinie der Zylinder konnten am Kontakt zur Lösung Risse beobachtet werden.

2.4.2.5.2 Feuchtetransport

Die folgende Abbildung zeigt den Feuchtetransport durch die Proben während des Versuchs. In der rechnerischen Simulation wurde der beobachtete Feuchtetransport über einen konstanten Feuchtedurchgang von $77,5 \text{ mg/Tag}$ angenähert.

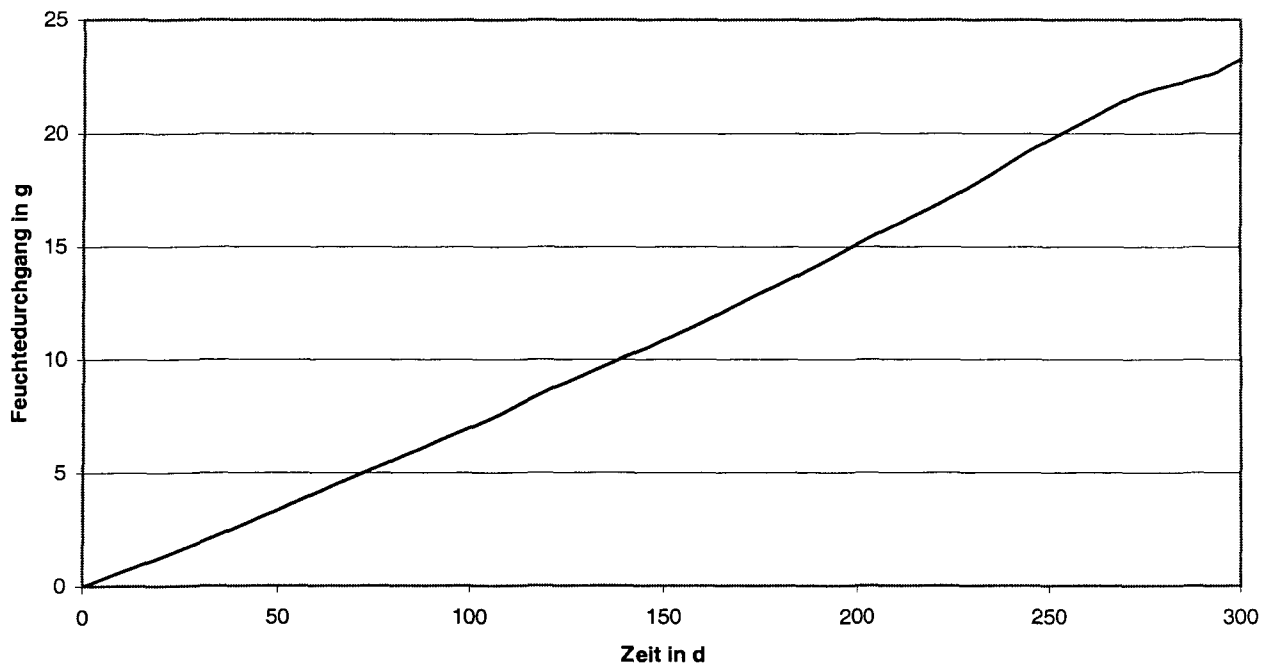


Abb. 25: Feuchtetransport durch den Zementmörtel HS06 in Kontakt mit der Na_2SO_4 -Lösung und einer relativen Luftfeuchte von 75 % r.F. an der Verdunstungsseite.

2.4.2.5.3 Dehnungen

Die folgende Abbildung zeigt die aufgetretenen Dehnungen.

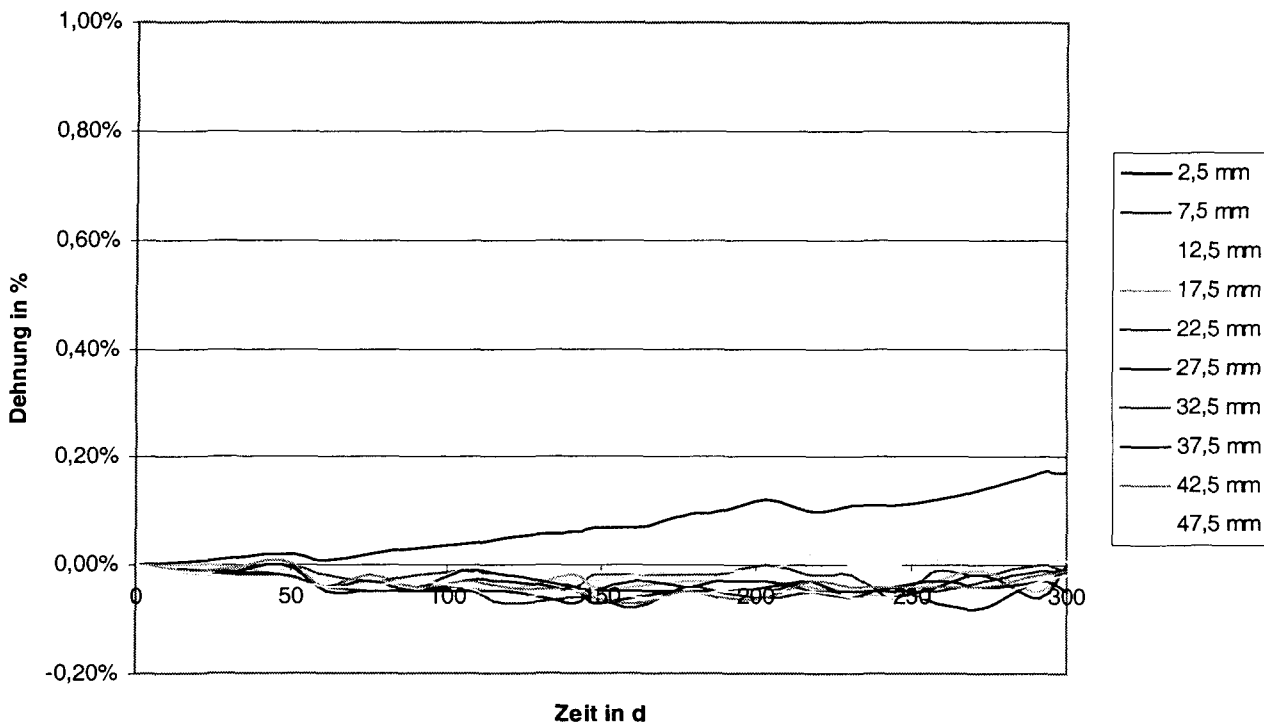


Abb. 26: Orts- und zeitabhängige Dehnungen bei Einlagerung des Zementmörtels HS06 in Na_2SO_4 -Lösung. Die Ortsangabe bezeichnet den Abstand zur Kontaktfläche mit der Lösung.

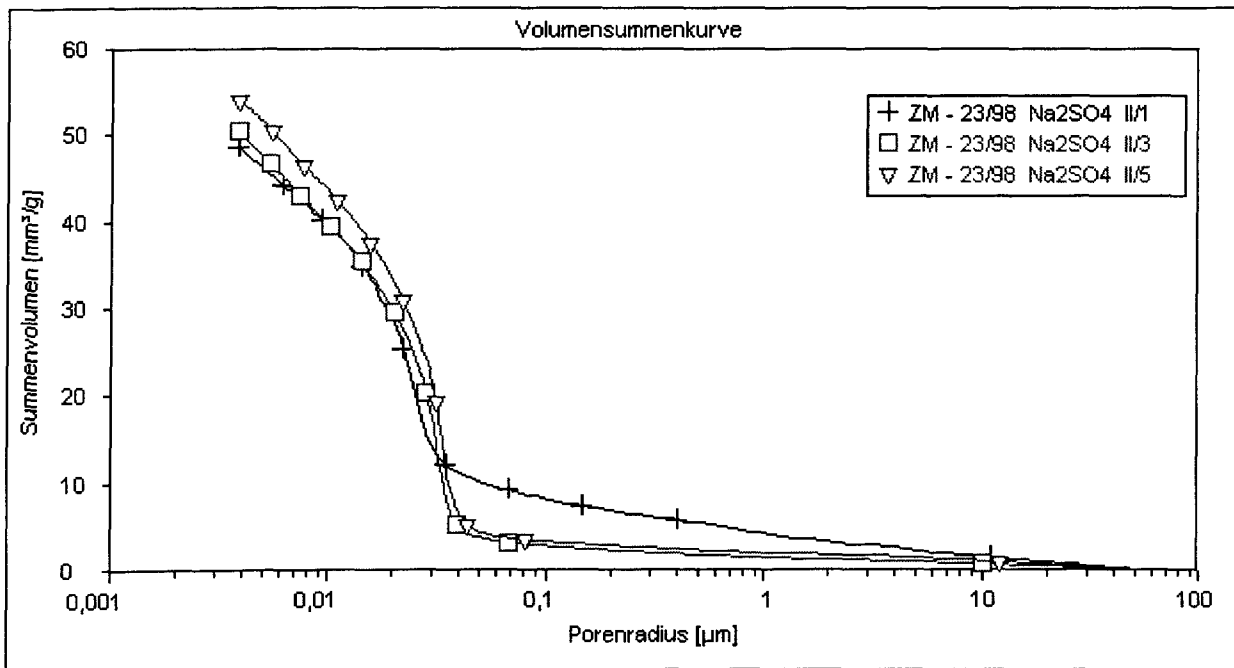
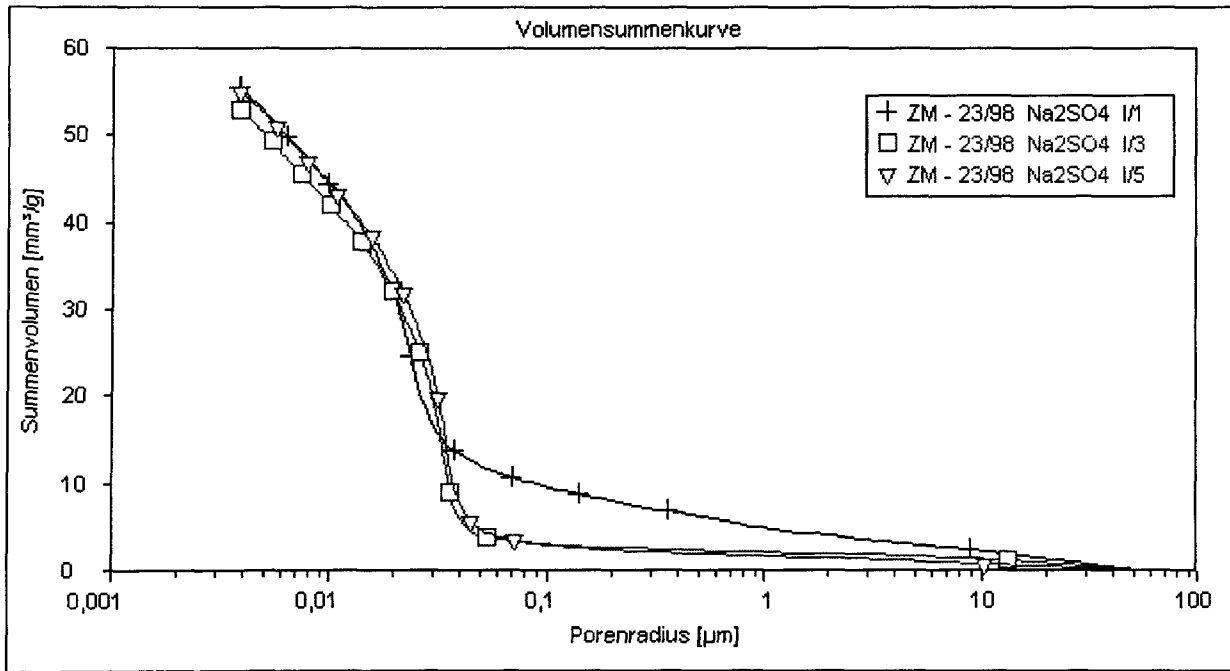
Die Abbildung zeigt Treibdehnungen am lösungsbeaufschlagten Rand der Proben, die jedoch deutlich kleiner sind als bei dem Mörtel PZ06 und auch kleiner als im Mörtel PZ04. In den Simulationsberechnungen traten nur am 1. festen Ortselement (entspricht 2,5 mm in der Abbildung) Dehnungen auf. Sie betrugen am Versuchsende 0,008 %. Der berechnete Kristallisationsdruck nach Everett betrug 460 N/mm^2 , die daraus berechnete Vergleichsspannung von 1164 N/mm^2 führt zur Rissbildung und Treiben. Der maximale Kristallisationsdruck aus einer Übersättigung der Porenlösung bei ausgeschalteter Berechnung nach Everett betrug dagegen nur $1,0 \text{ N/mm}^2$. Die daraus berechnete Vergleichsspannung von $2,5 \text{ N/mm}^2$ reicht für eine Treibrissbildung nicht aus (angenommene Zugfestigkeit der Porenwandung 70 N/mm^2).

2.4.2.5.4 Veränderungen des Phasenbestandes

Eine signifikante Ettringitneubildung konnte in diesem Versuch nicht festgestellt werden, wobei dies eine geringe Neubildung nicht ausschließt. Der anfänglich vorhandene Ettringit wurde mit der Zeit mehr oder weniger abgebaut. Die Simulationsrechnung ergab eine geringe Neubildung von Ettringit direkt am Kontakt zur Lösung.

2.4.2.5.5 Veränderungen der Porosität und Porenstruktur

Die folgenden Abbildungen zeigen die mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität und Porenradienverteilung nach 300 Tagen Beaufschlagung.



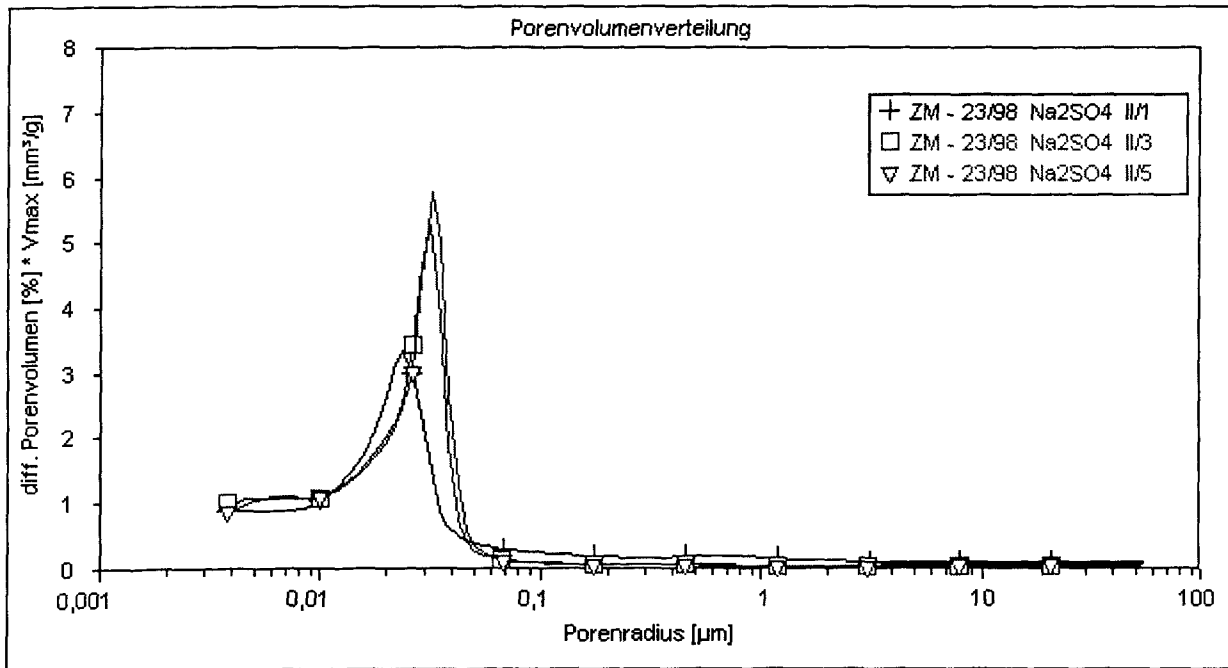
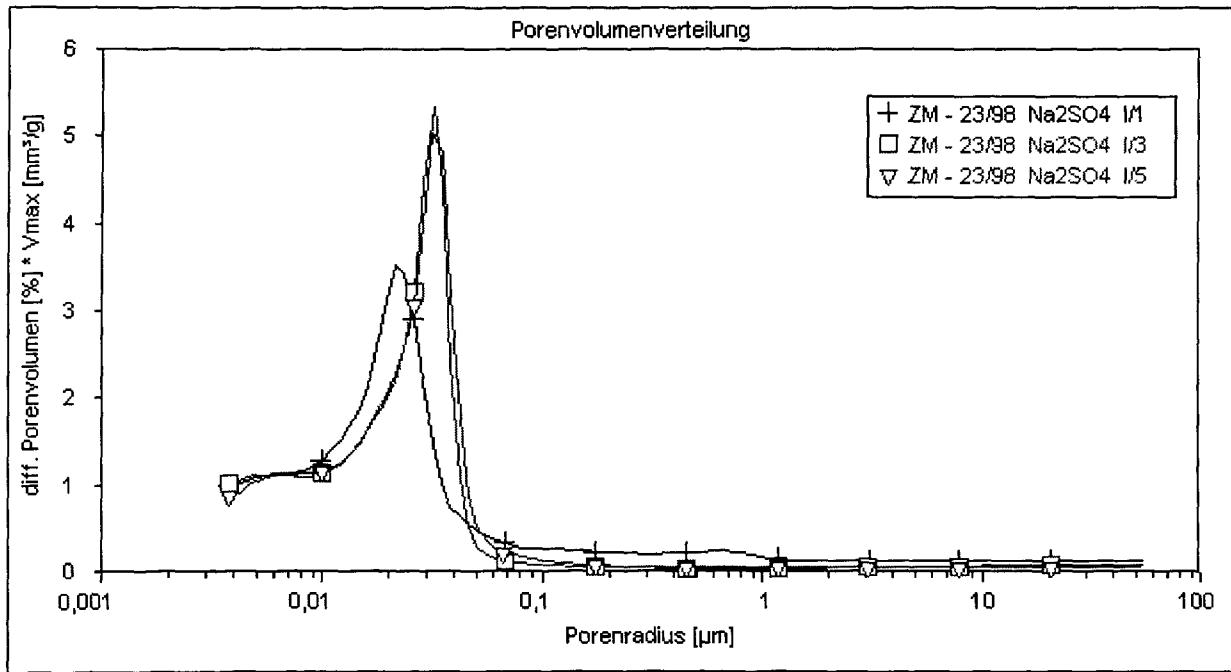


Abb. 27: Porenradienverteilung der Zementmörtelproben HS06 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit Na₂SO₄-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Probenbezeichnung 1: 0-1 cm, 3: 2-3 cm und 5: 4-5 cm Abstand zur beaufschlagten Fläche.

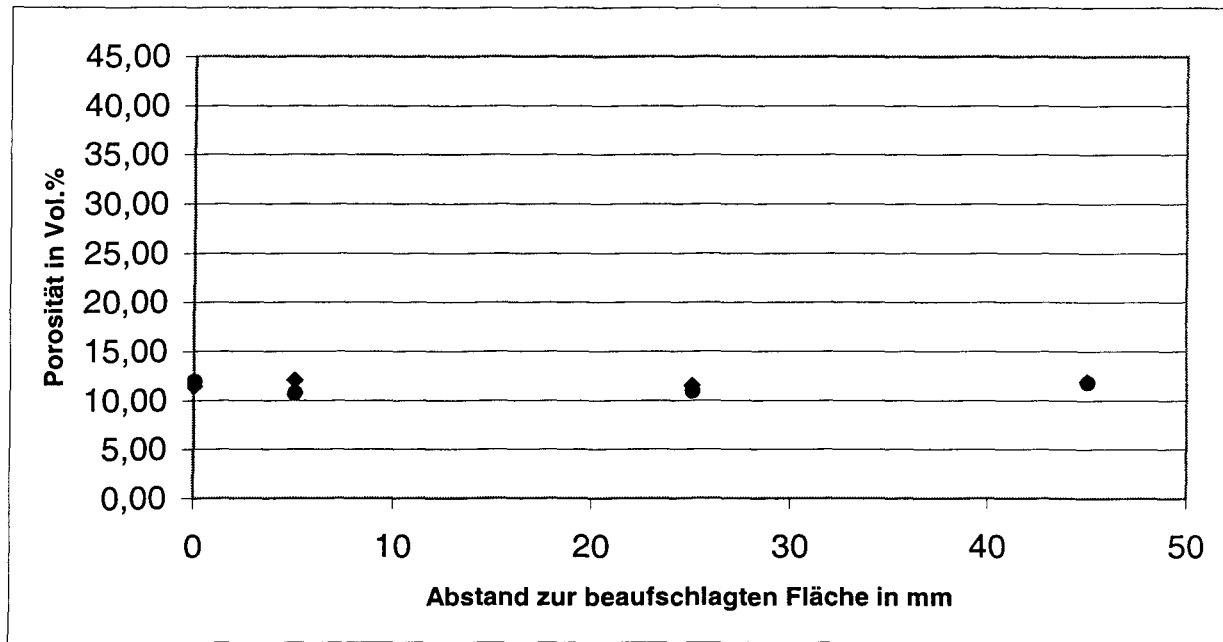


Abb.

28: Mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität der Zementmörtelproben HS06 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit Na_2SO_4 -Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Eintrag bei Null mm: Porosität des unkorrodierten Materials.

2.4.2.5.6 Veränderungen der Festigkeit

Die folgende Abbildung zeigt die Spaltzugfestigkeit der Zementmörtelproben HS06 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit Na_2SO_4 -Lösung. Zum Vergleich ist auch die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials angegeben.

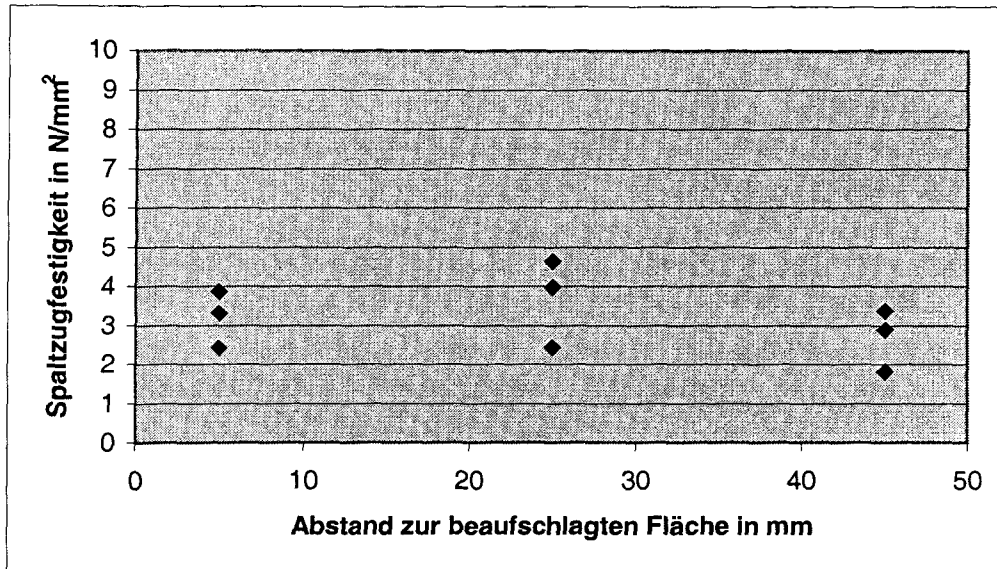


Abb. 29: Spaltzugfestigkeit der Zementmörtelproben HS06 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit Na_2SO_4 -Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials betrug $4,3 \pm 0,4 \text{ N/mm}^2$.

2.4.2.6 Zementmörtel HS04 in Kontakt mit Na_2SO_4 -Lösung (Versuch 4)

2.4.2.6.1 Makroskopische Beobachtungen

Parallel zur Umfangslinie der Zylinder konnten am Kontakt zur Lösung Risse beobachtet werden.

2.4.2.6.2 Feuchtetransport

Die folgende Abbildung zeigt den Feuchtetransport durch die Proben während des Versuchs. In der rechnerischen Simulation wurde der beobachtete Feuchtetransport über einen Feuchtedurchgang von $35,7 \text{ mg/Tag}$ angenähert.

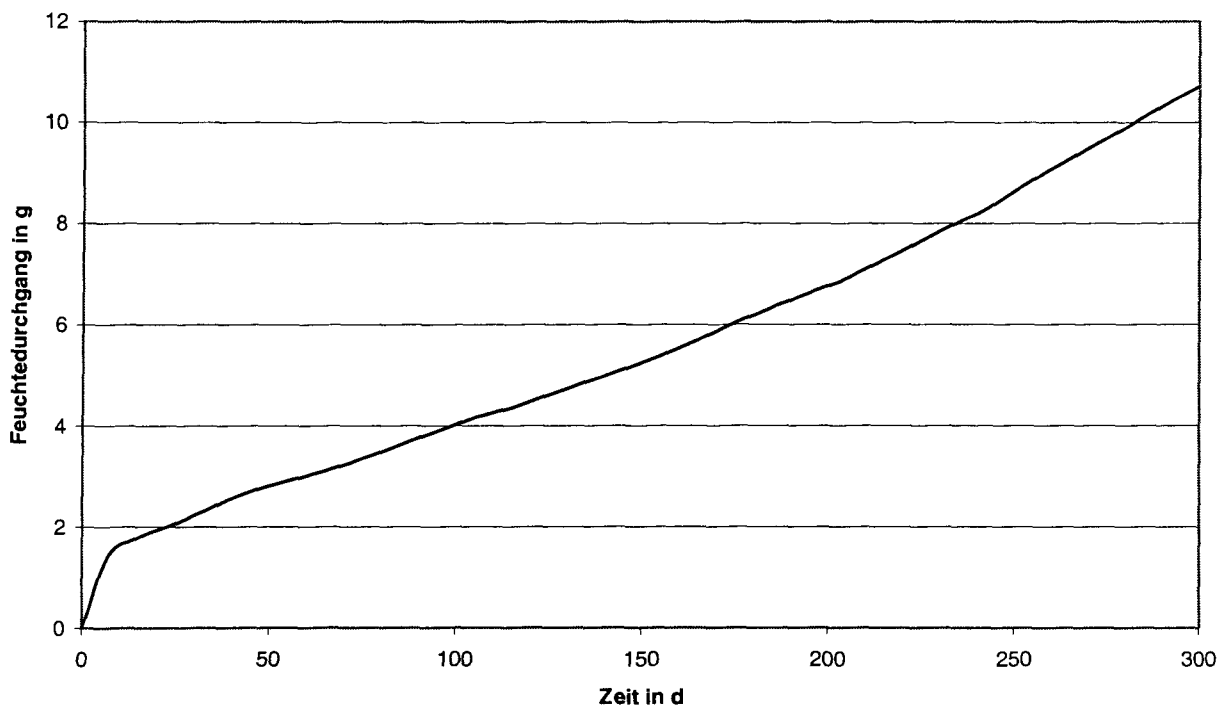


Abb. 30: Feuchtettransport durch den Zementmörtel HS04 in Kontakt mit der Na_2SO_4 -Lösung und einer relativen Luftfeuchte von 75 % r.F. an der Verdunstungsseite.

2.4.2.6.3 Dehnungen

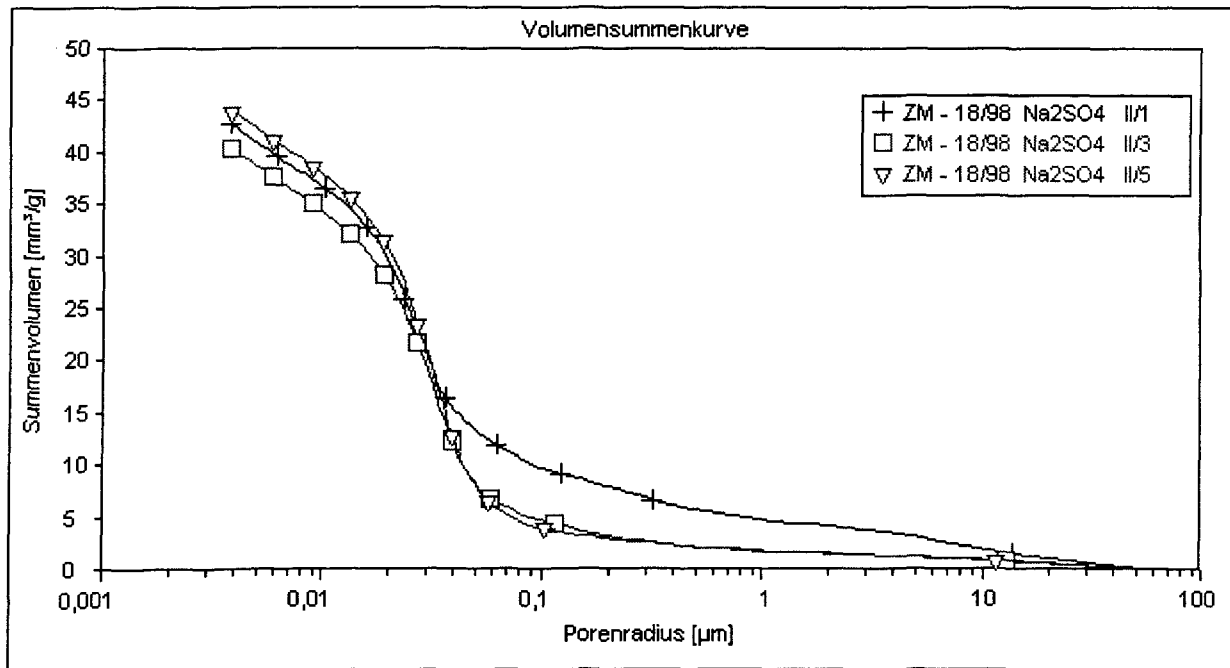
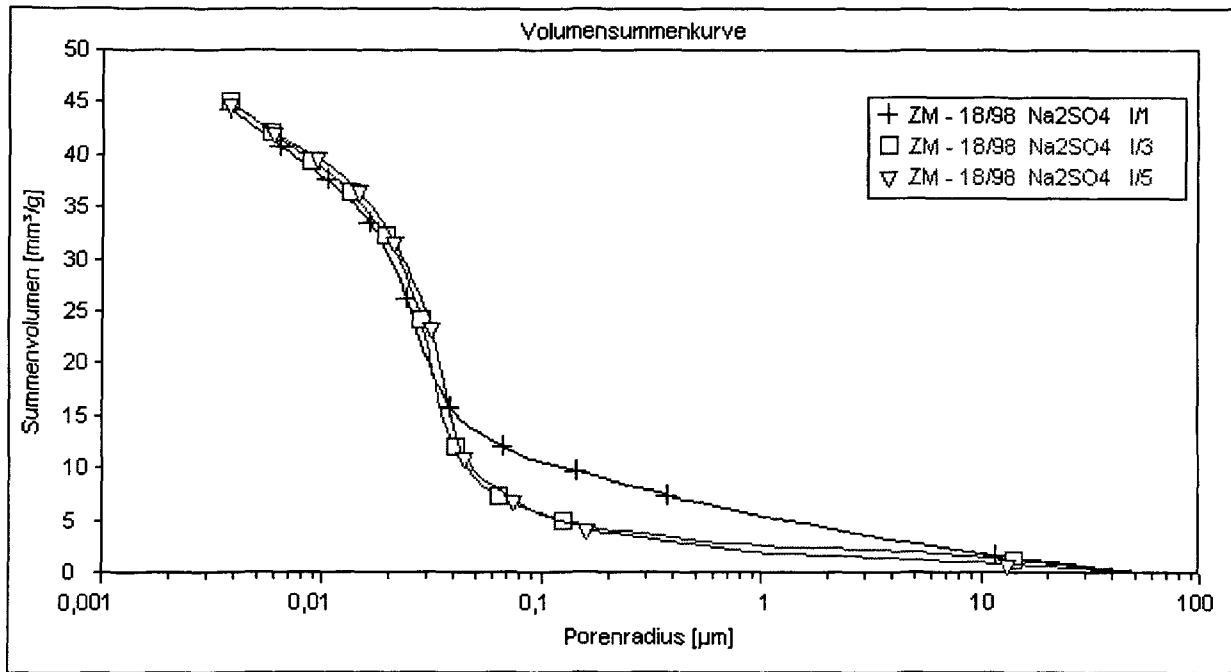
Signifikante Dehnungen konnten nicht beobachtet werden. Zwar zeigte ein Teil der Proben Dehnungen größer 0,1 % direkt am Kontakt zur Lösung ein anderer Teil jedoch nicht. In den Simulationsberechnungen traten keine Dehnungen auf. Die berechneten Kristallisationsdrücke und die daraus abgeleitete Vergleichsspannung betrugen Null.

2.4.2.6.4 Veränderungen des Phasenbestandes

Eine signifikante Ettringitneubildung konnte in diesem Versuch nicht festgestellt werden, wobei dies eine geringe Neubildung nicht ausschließt. Der anfänglich vorhandene Ettringit wurde mit der Zeit mehr oder weniger abgebaut. Die Simulationsrechnung ergab keine Neubildung von Ettringit.

2.4.2.6.5 Veränderungen der Porosität und Porenstruktur

Die folgenden Abbildungen zeigen die mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität und Porenradienverteilung nach 300 Tagen Beaufschlagung.



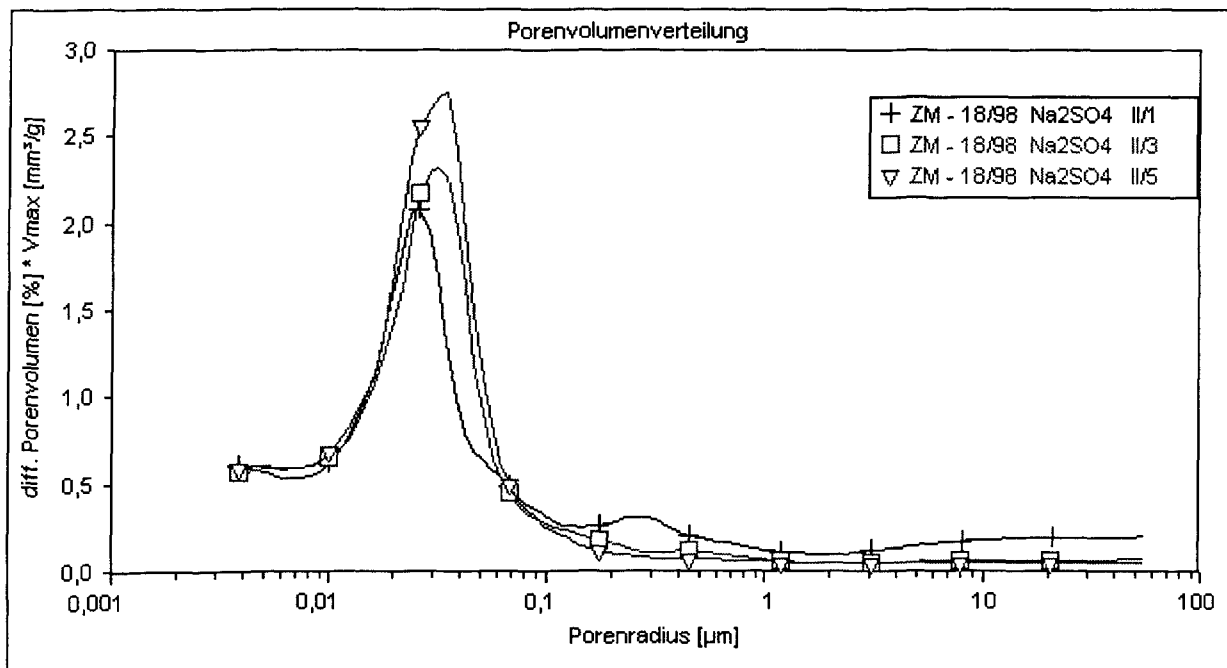
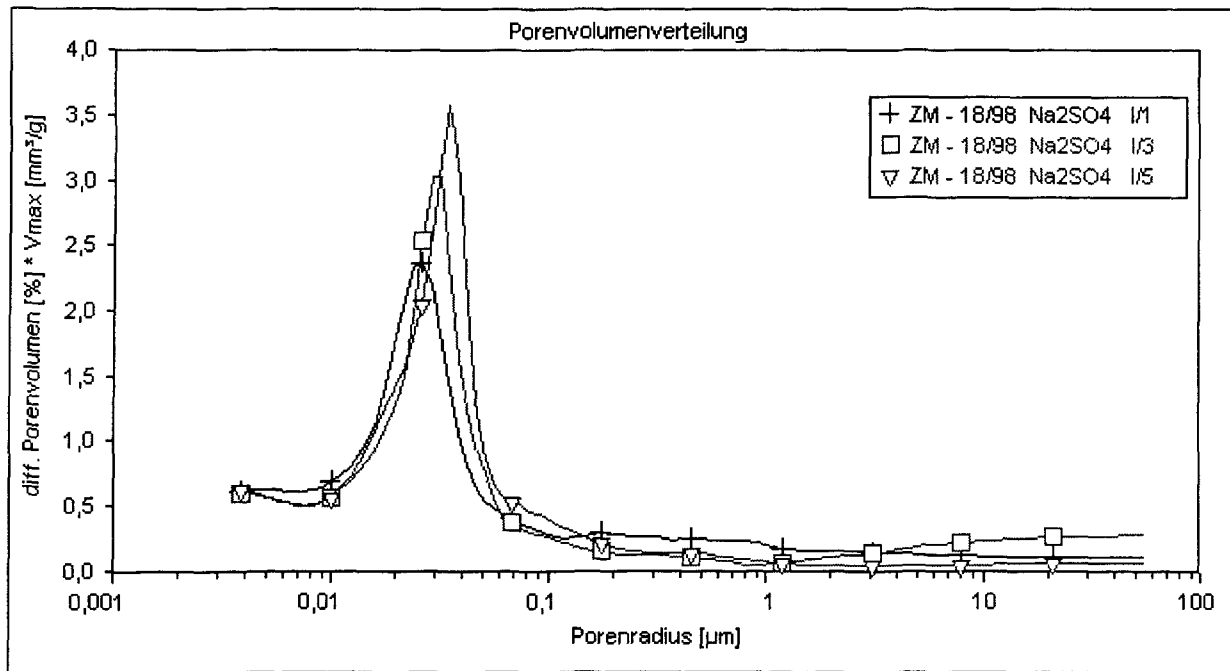


Abb. 31: Porenradienverteilung der Zementmörtelproben HS04 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit Na₂SO₄-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Probenbezeichnung 1: 0-1 cm, 3: 2-3 cm und 5: 4-5 cm Abstand zur beaufschlagten Fläche.

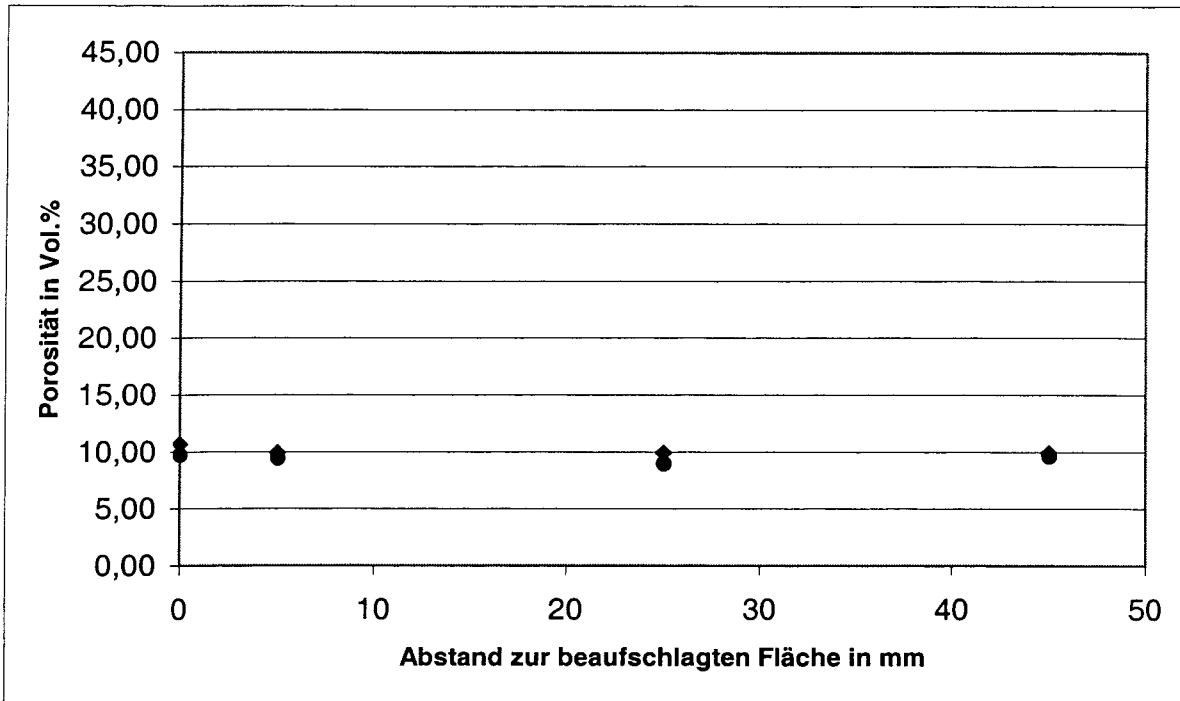


Abb. 32: Mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität der Zementmörtelproben HS04 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit Na_2SO_4 -Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Eintrag bei Null mm: Porosität des unkorrodierten Materials.

2.4.2.6.6 Veränderungen der Festigkeit

Die folgende Abbildung zeigt die Spaltzugfestigkeit der Zementmörtelproben HS04 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit Na_2SO_4 -Lösung. Zum Vergleich ist auch die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials angegeben.

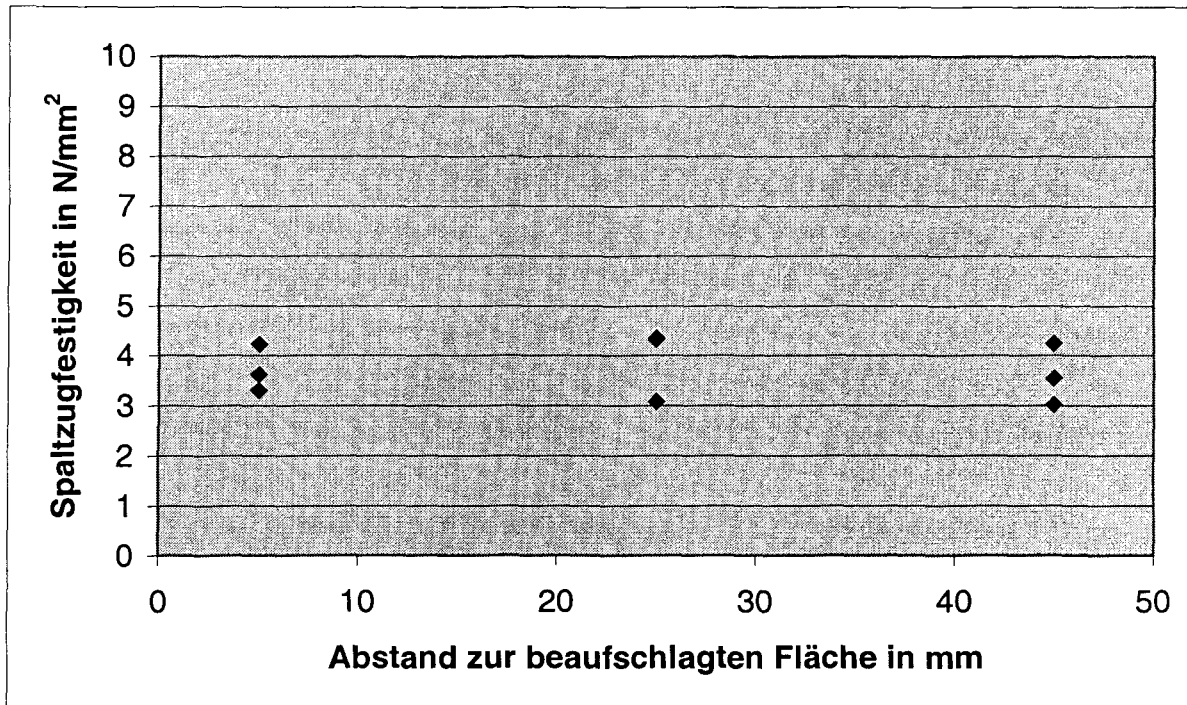


Abb. 33: Spaltzugfestigkeit der Zementmörtelproben HS04 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit Na_2SO_4 -Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials betrug $4,1 \pm 0,5 \text{ N/mm}^2$.

2.4.2.7 Zementmörtel PZ06 in Kontakt mit NaCl-Lösung (Versuch 5)

2.4.2.7.1 Feuchtetransport

Die folgende Abbildung zeigt den Feuchtetransport durch die Proben während des Versuchs. In der rechnerischen Simulation wurde der beobachtete Feuchtetransport über einen konstanten Feuchtedurchgang von $91,9 \text{ mg/Tag}$ angenähert.

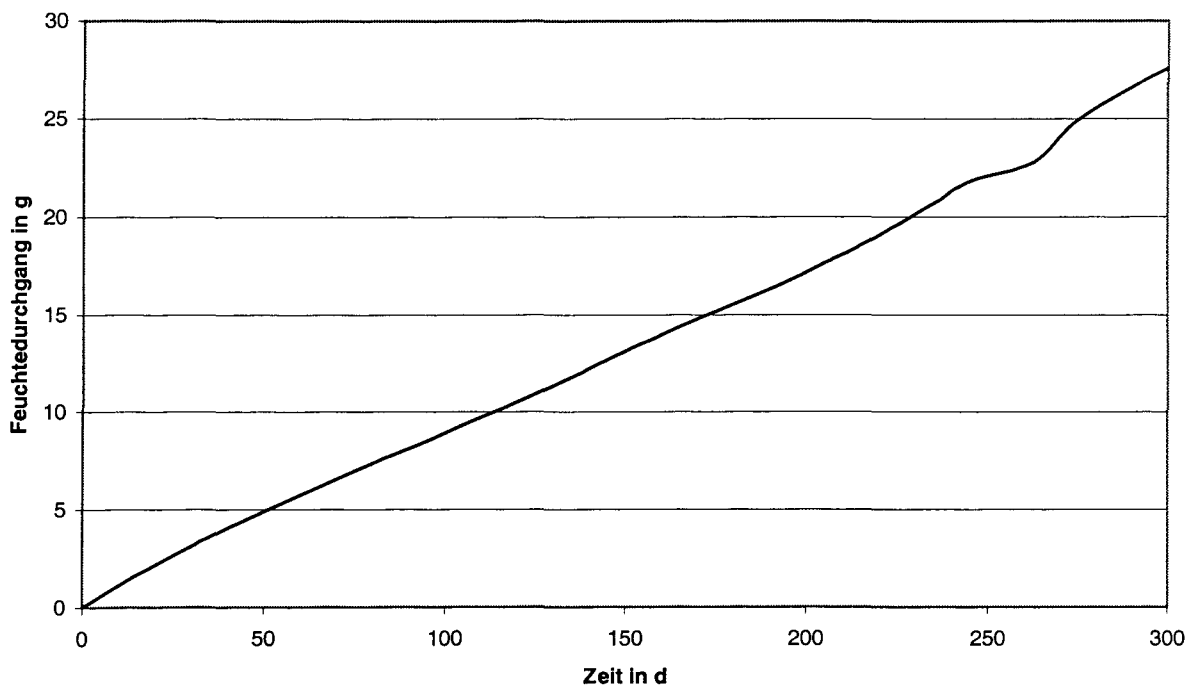


Abb. 34: Feuchtetransport durch den Zementmörtel PZ06 in Kontakt mit der NaCl-Lösung und einer relativen Luftfeuchte von 75 % r.F. an der Verdunstungsseite.

2.4.2.7.2 Dehnungen

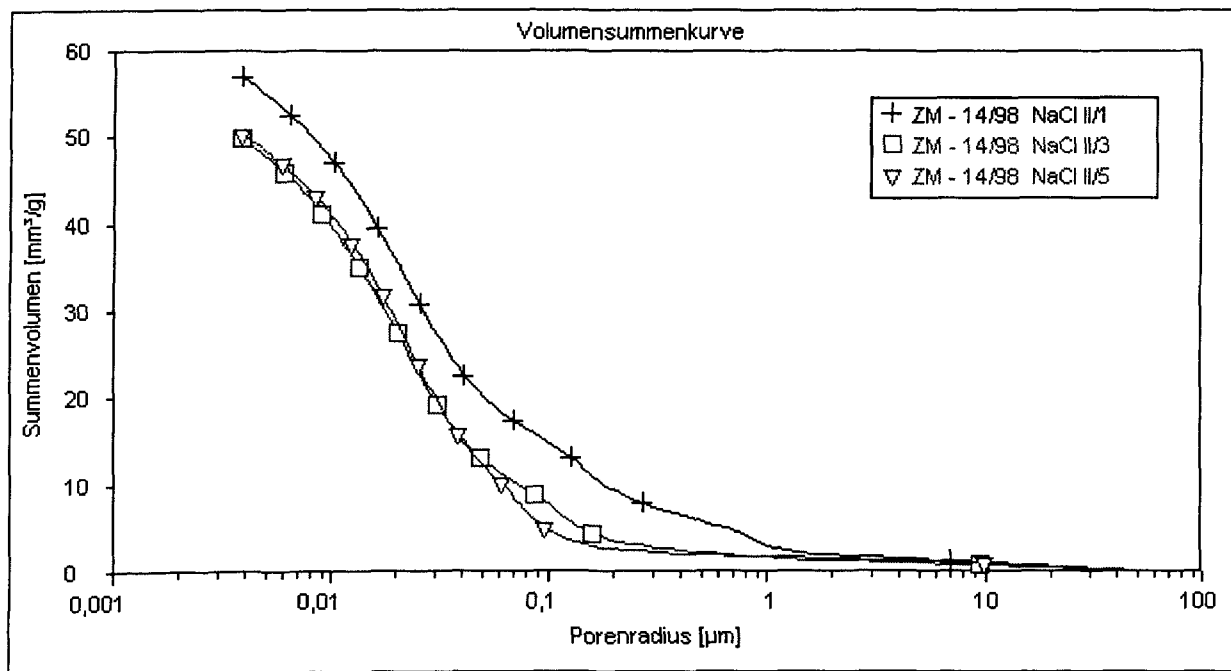
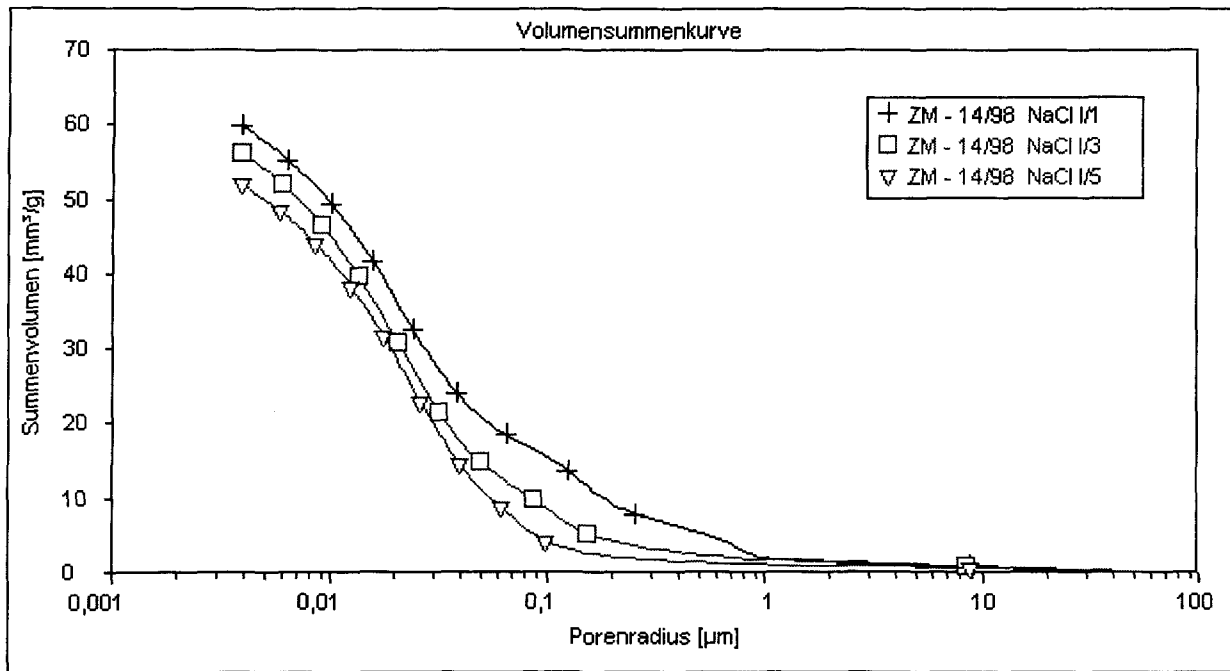
Signifikante Dehnungen traten im Laborexperiment nicht auf. In den Simulationsberechnungen traten im Widerspruch dazu große Dehnungen auf der lösungszugewandten Seite der Proben auf. Der berechnete Kristallisationsdruck nach Everett betrug 135 N/mm^2 , die daraus berechnete Vergleichsspannung von 340 N/mm^2 führt zur Rissbildung und Treiben. Der maximale Kristallisationsdruck aus einer Übersättigung der Porenlösung bei ausgeschalteter Berechnung nach Everett betrug dagegen nur $16,8 \text{ N/mm}^2$. Die daraus berechnete Vergleichsspannung von 42 N/mm^2 reicht für eine Treibrissbildung nicht aus (angenommene Zugfestigkeit der Porenwandung 70 N/mm^2). Die Schlußfolgerungen aus dem Widerspruch zwischen Experiment und Berechnung werden in Kap. 2.4.2.17 gezogen.

2.4.2.7.3 Veränderungen des Phasenbestandes

Bei Einlagerung in Natriumchloridlösung bildete sich in dem Zementmörtel PZ06 ausgehend vom Kontakt zur Lösung Friedelsches Salz. Dem entspricht das Ergebnis der Simulationsberechnung.

2.4.2.7.4 Veränderungen der Porosität und Porenstruktur

Die folgenden Abbildungen zeigen die mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität und Porenradienverteilung nach 300 Tagen Beaufschlagung.



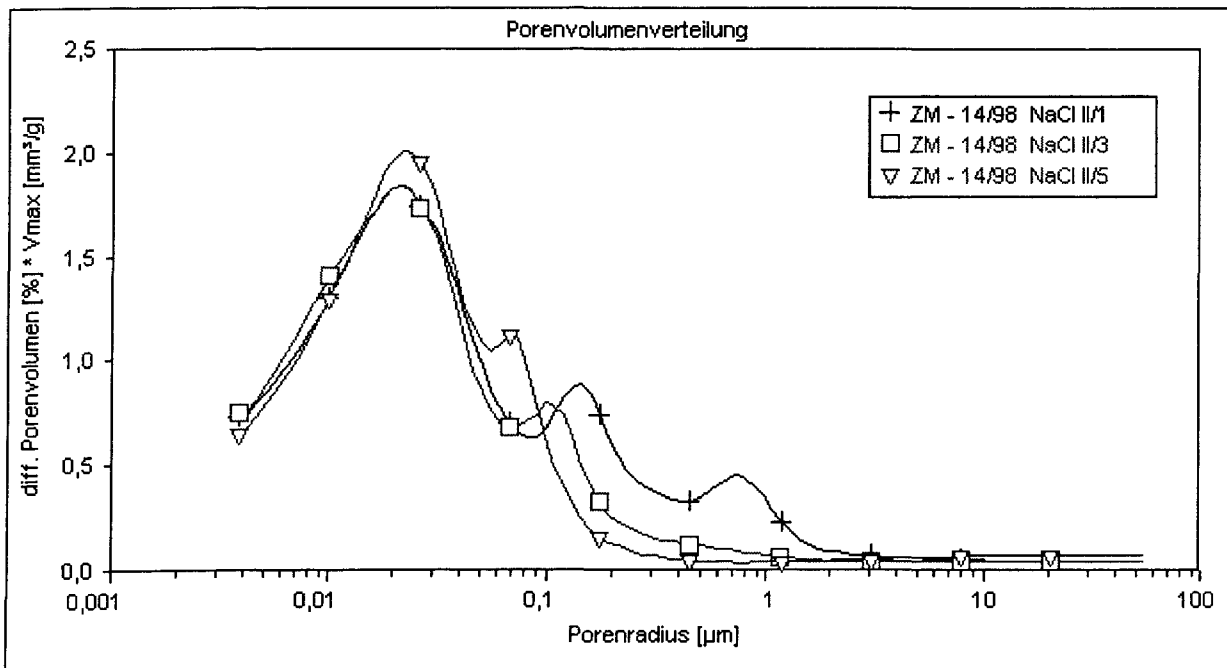
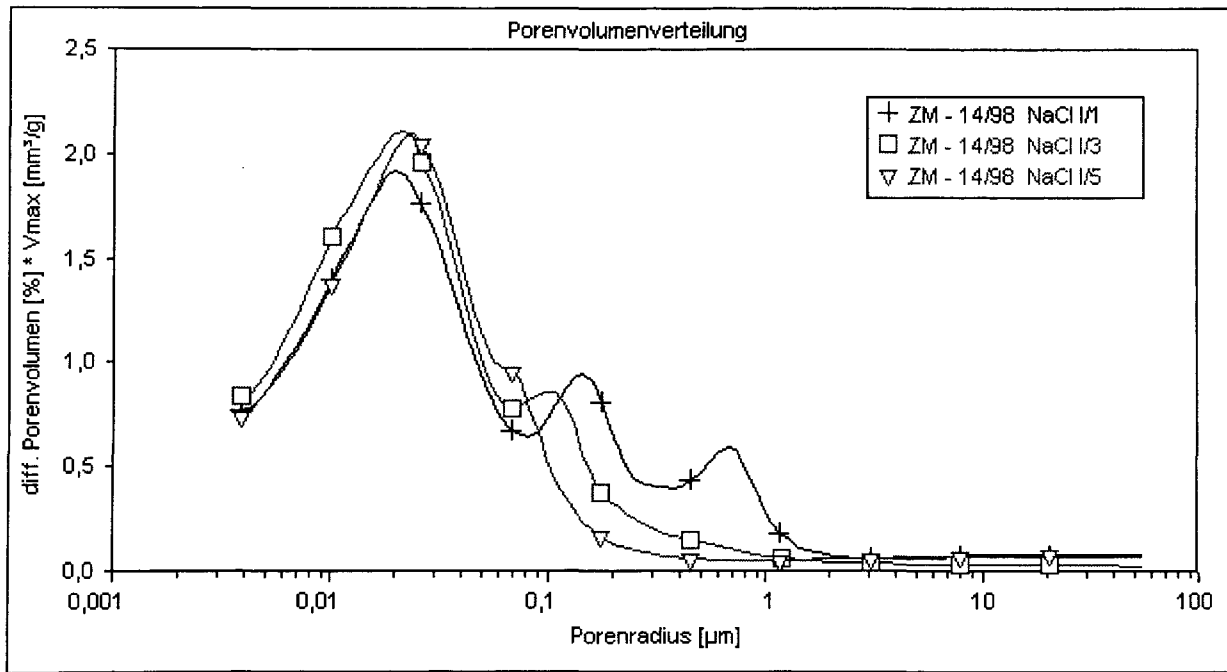


Abb. 35: Porenradienverteilung der Zementmörtelproben PZ06 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Probenbezeichnung 1: 0-1 cm, 3: 2-3 cm und 5: 4-5 cm Abstand zur beaufschlagten Fläche.

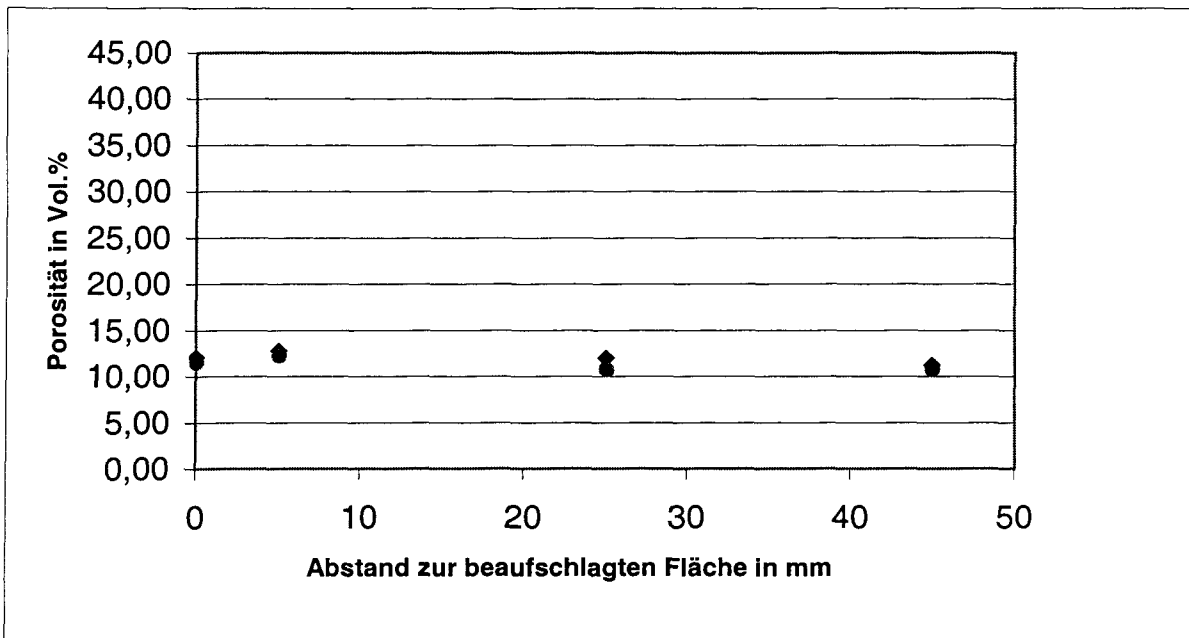


Abb. 36: Mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität der Zementmörtelproben PZ06 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Eintrag bei Null mm: Porosität des unkorrodierten Materials.

2.4.2.7.5 Veränderungen der Festigkeit

Die folgende Abbildung zeigt die Spaltzugfestigkeit der Zementmörtelproben PZ06 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung. Zum Vergleich ist auch die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials angegeben.

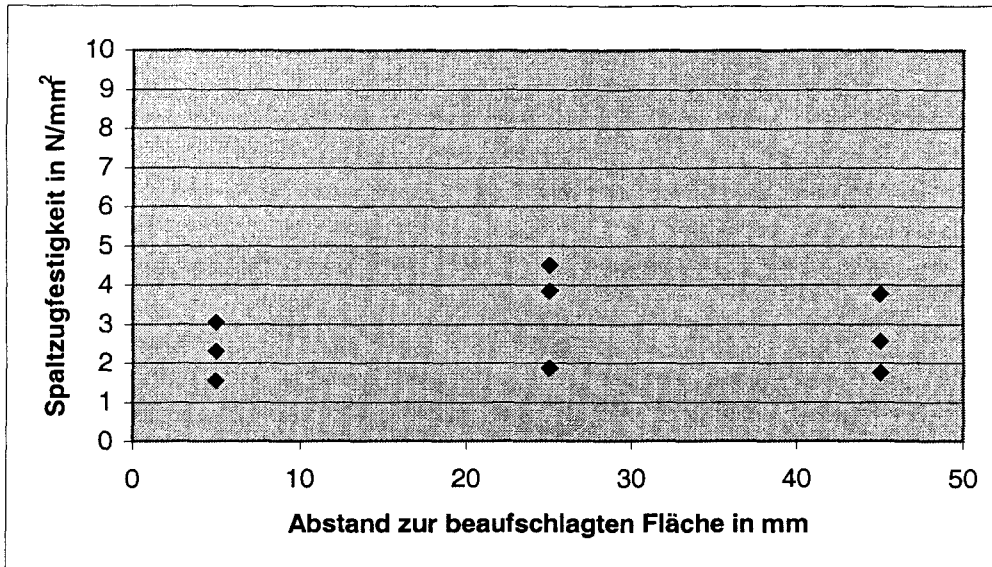


Abb. 37: Spaltzugfestigkeit der Zementmörtelproben PZ06 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials betrug $3,4 \pm 0,3 \text{ N/mm}^2$.

2.4.2.8 Zementmörtel PZ04 in Kontakt mit NaCl-Lösung (Versuch 3)

2.4.2.8.1 Feuchtetransport

Die folgende Abbildung zeigt den Feuchtetransport durch die Proben während des Versuchs. In der rechnerischen Simulation wurde der beobachtete Feuchtetransport über einen konstanten Feuchtedurchgang von $26,0 \text{ mg/Tag}$ angenähert.

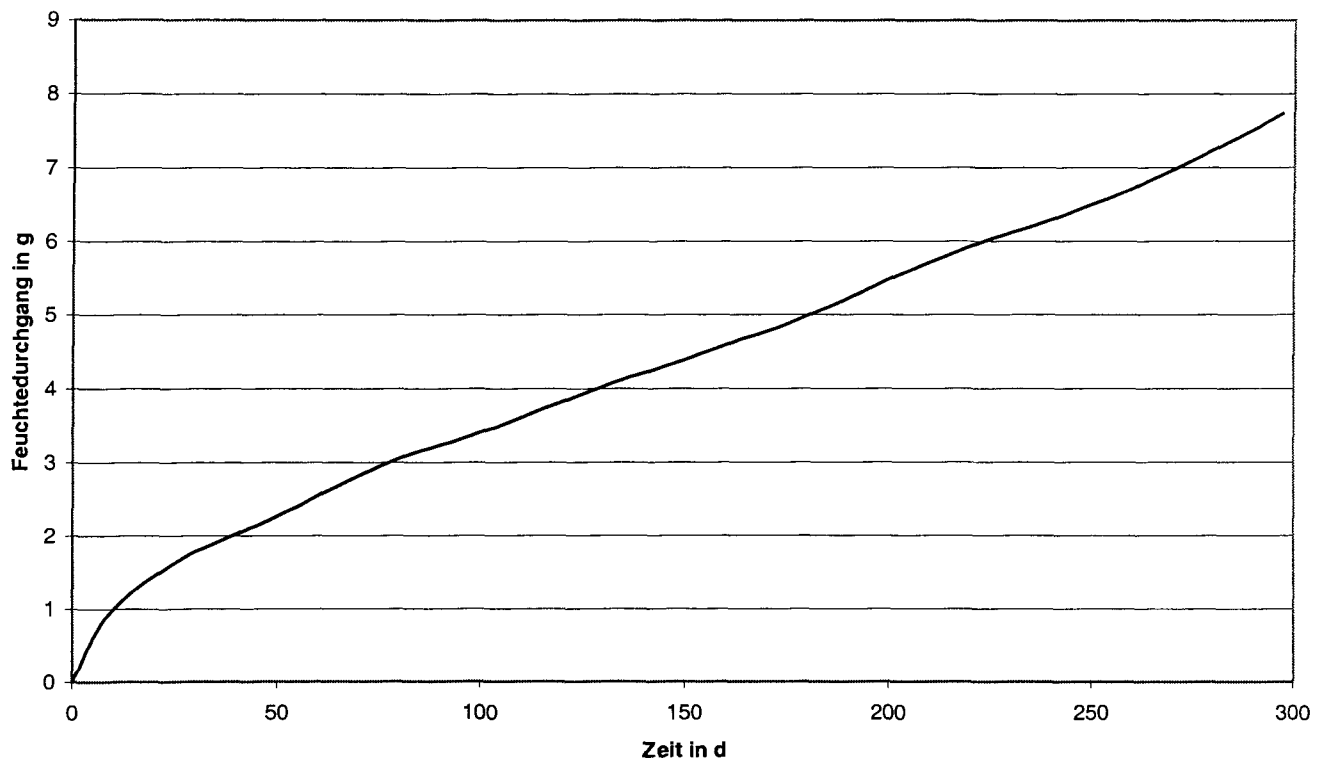


Abb. 38: Feuchtetransport durch den Zementmörtel PZ04 in Kontakt mit der NaCl-Lösung und einer relativen Luftfeuchte von 75 % r.F. an der Verdunstungsseite.

2.4.2.8.2 Dehnungen

Die folgende Abbildung zeigt die aufgetretenen Dehnungen.

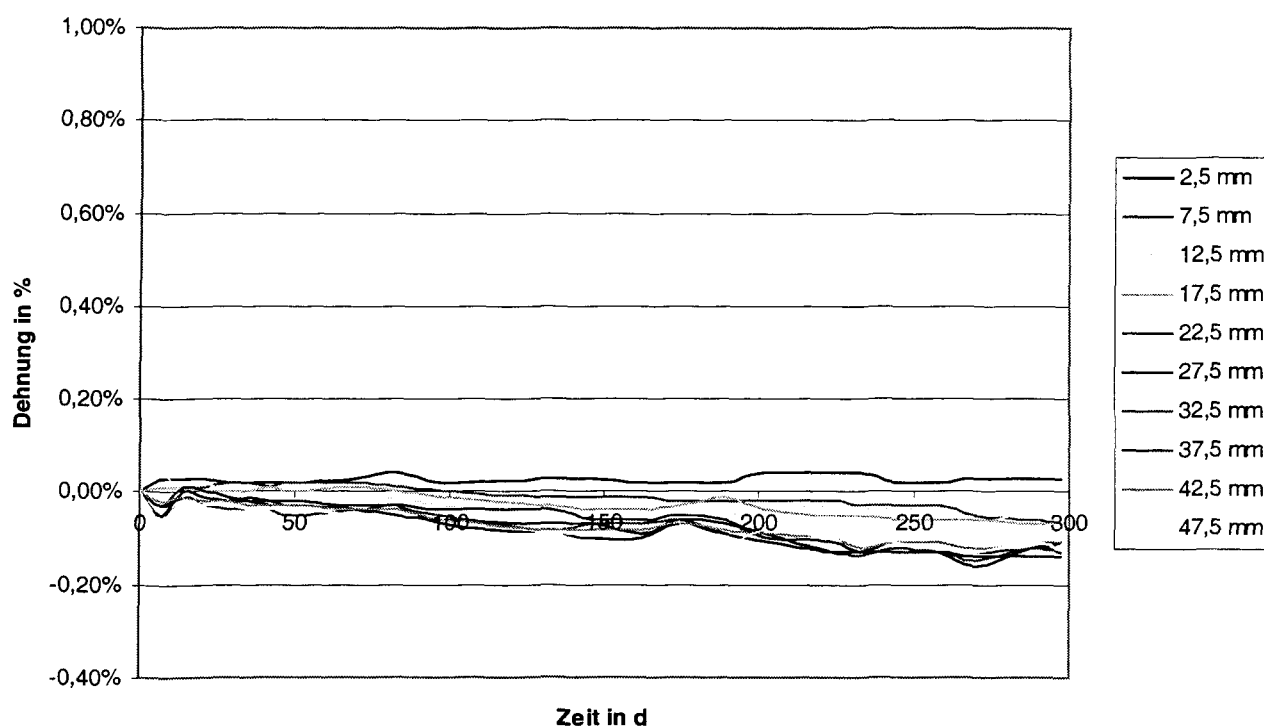


Abb. 39: Orts- und zeitabhängige Dehnungen bei Einlagerung des Zementmörtels PZ04 in NaCl-Lösung. Die Ortsangabe bezeichnet den Abstand zur Kontaktfläche mit der Lösung.

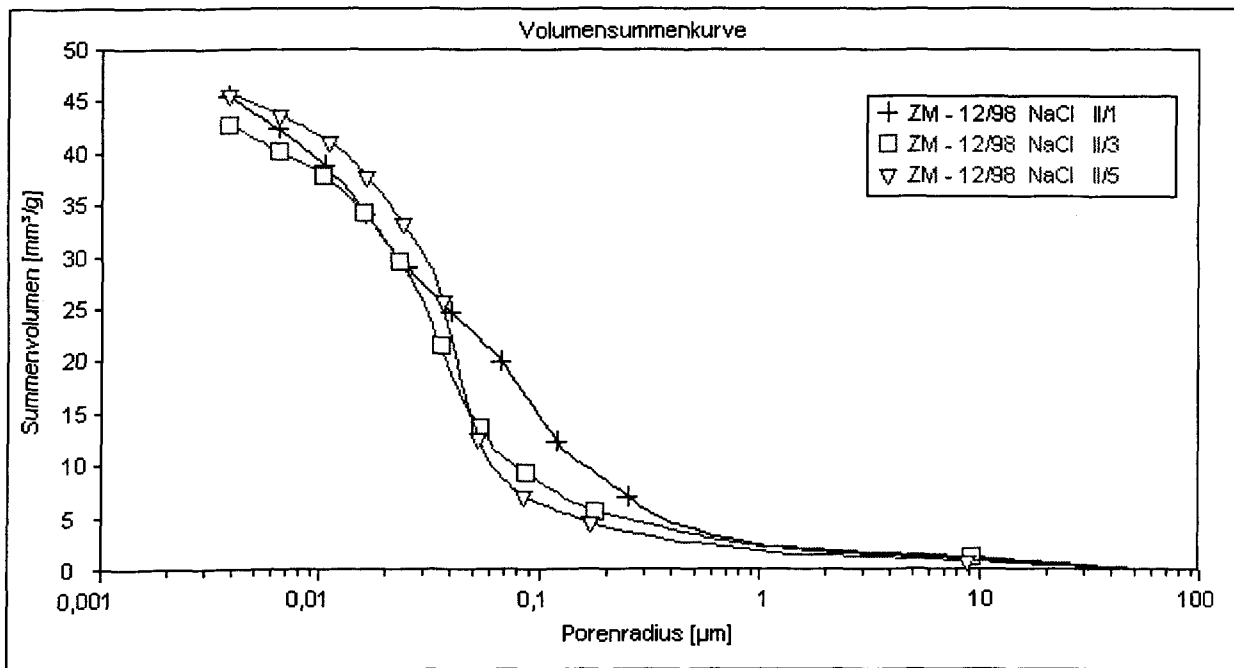
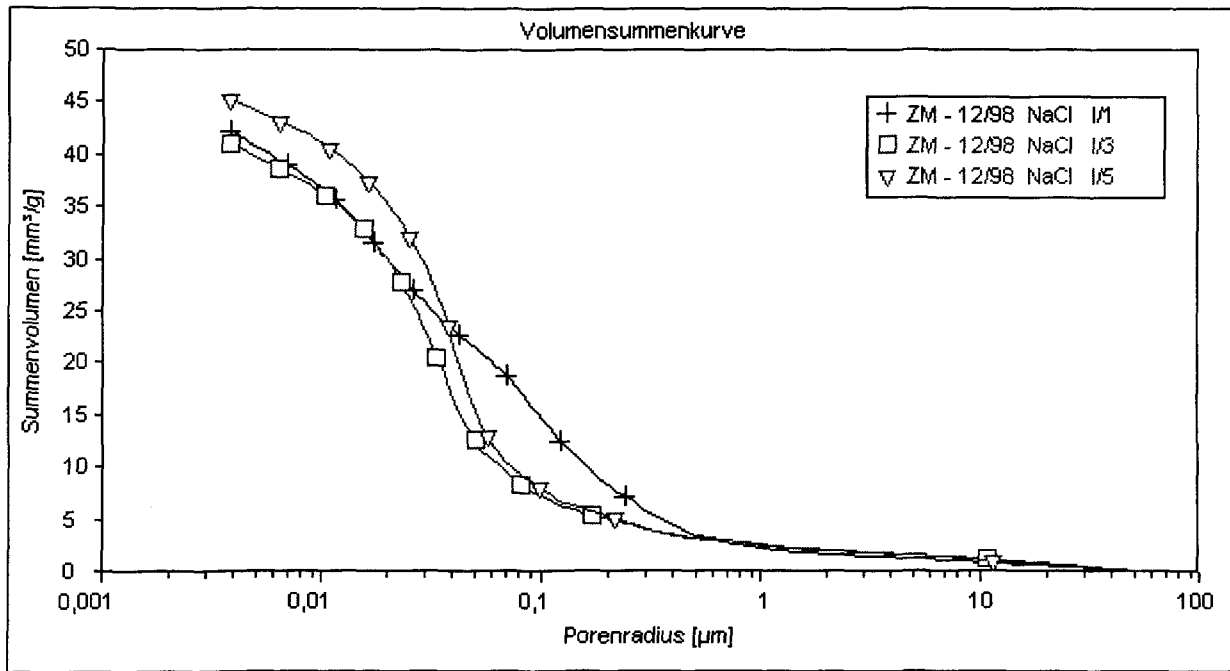
Es sieht so aus, als ob im Experiment ein Schwinden an der Luftseite der Proben aufgetreten ist. In den Simulationsberechnungen traten im Widerspruch dazu große Dehnungen auf der lösungsgewandten Seite der Proben auf. Der berechnete Kristallisationsdruck nach Everett betrug 229 N/mm^2 , die daraus berechnete Vergleichsspannung von 496 N/mm^2 führt zur Rissbildung und Treiben. Der maximale Kristallisationsdruck aus einer Übersättigung der Porenlösung bei ausgeschalteter Berechnung nach Everett betrug dagegen nur $16,7 \text{ N/mm}^2$. Die daraus berechnete Vergleichsspannung von $36,2 \text{ N/mm}^2$ reicht für eine Treibrissbildung nicht aus (angenommene Zugfestigkeit der Porenwandung 70 N/mm^2). Die Schlußfolgerungen aus dem Widerspruch zwischen Experiment und Berechnung werden in Kap. 2.4.2.17 gezogen.

2.4.2.8.3 Veränderungen des Phasenbestandes

Bei Einlagerung in Natriumchloridlösung bildete sich in dem Zementmörtel PZ04 ausgehend vom Kontakt zur Lösung Friedelsches Salz. Dem entspricht das Ergebnis der Simulationsberechnung. Die berechneten Mengen waren deutlich geringer als bei dem Mörtel PZ06.

2.4.2.8.4 Veränderungen der Porosität und Porenstruktur

Die folgenden Abbildungen zeigen die mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität und Porenradienverteilung nach 300 Tagen Beaufschlagung.



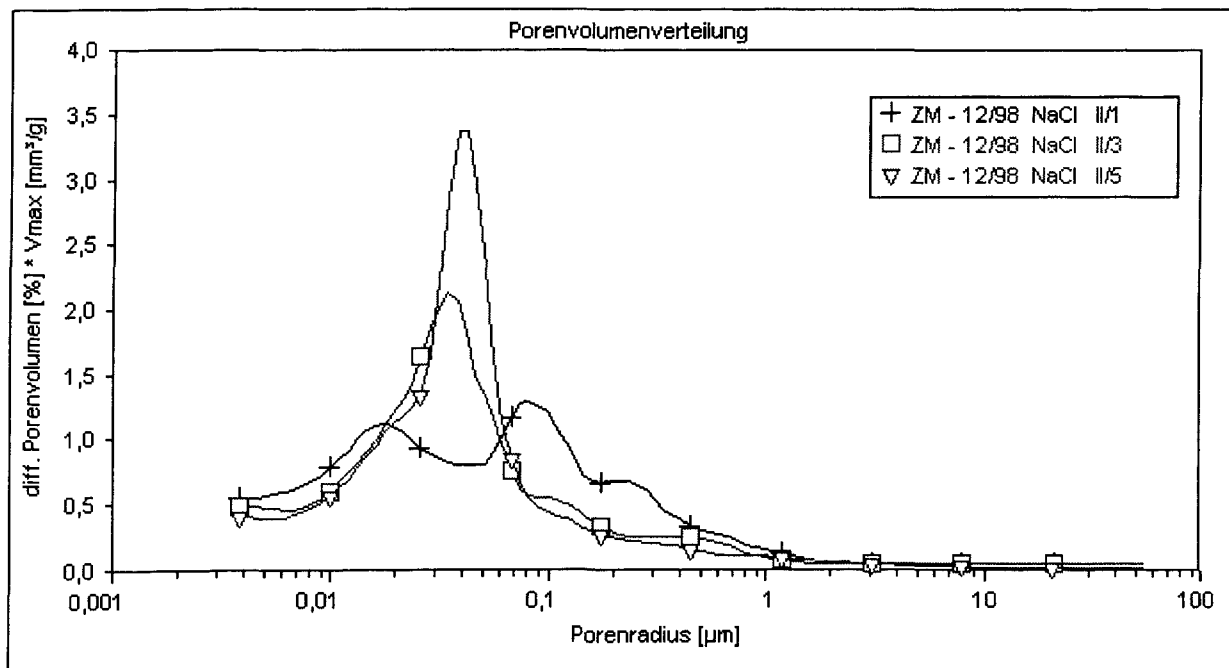
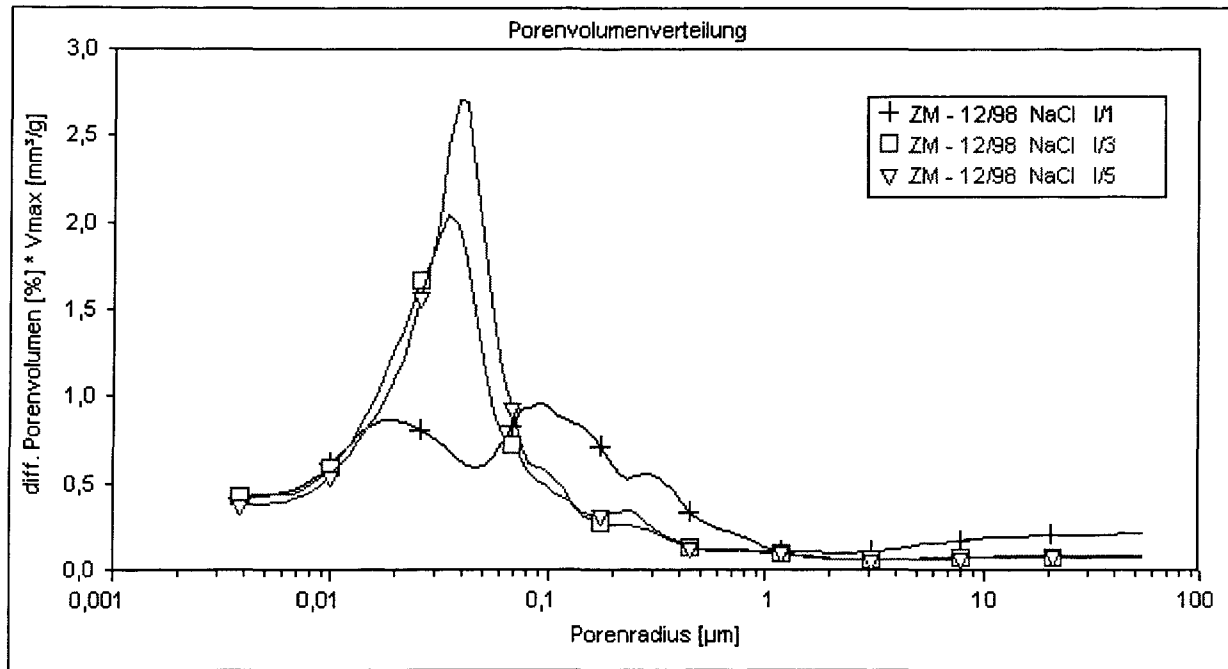


Abb. 40: Porenradienverteilung der Zementmörtelproben PZ04 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Probenbezeichnung 1: 0-1 cm, 3: 2-3 cm und 5: 4-5 cm Abstand zur beaufschlagten Fläche.

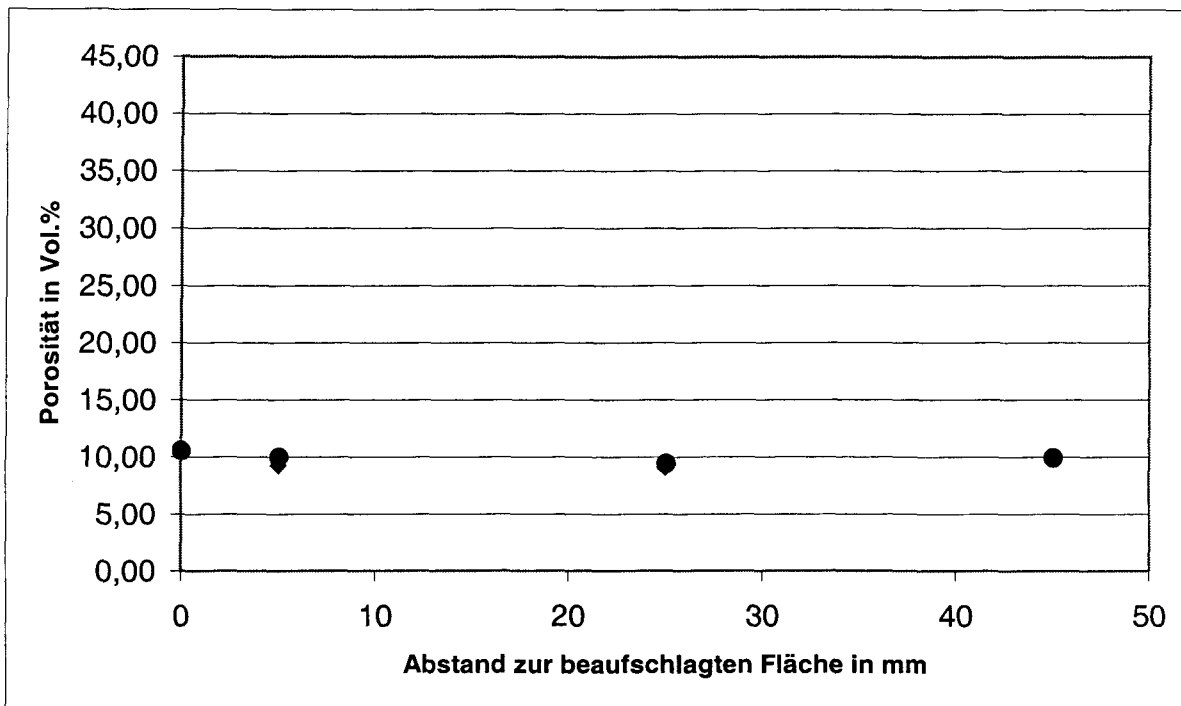


Abb. 41: Mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität der Zementmörtelproben PZ04 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Eintrag bei Null mm : Porosität des unkorrodierten Materials.

2.4.2.8.5 Veränderungen der Festigkeit

Die folgende Abbildung zeigt die Spaltzugfestigkeit der Zementmörtelproben PZ04 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung. Zum Vergleich ist auch die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials angegeben.

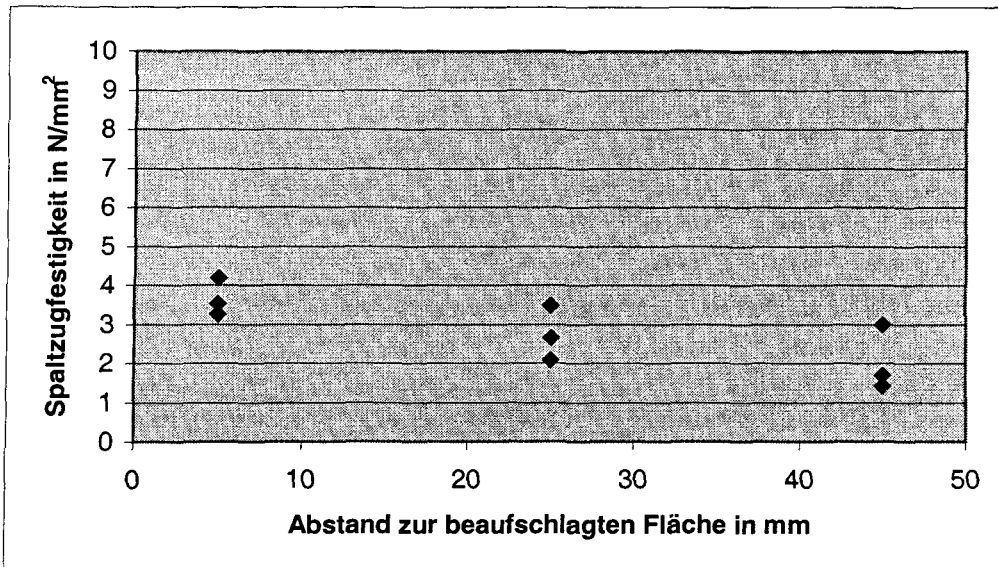


Abb. 42: Spaltzugfestigkeit der Zementmörtelproben PZ04 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials betrug $4,2 \pm 0,8 \text{ N/mm}^2$.

2.4.2.9 Zementmörtel HS06 in Kontakt mit NaCl-Lösung (Versuch 8)

2.4.2.9.1 Feuchtetransport

Die folgende Abbildung zeigt den Feuchtetransport durch die Proben während des Versuchs. In der rechnerischen Simulation wurde der beobachtete Feuchtetransport über einen konstanten Feuchtedurchgang von $101,4 \text{ mg/Tag}$ angenähert.

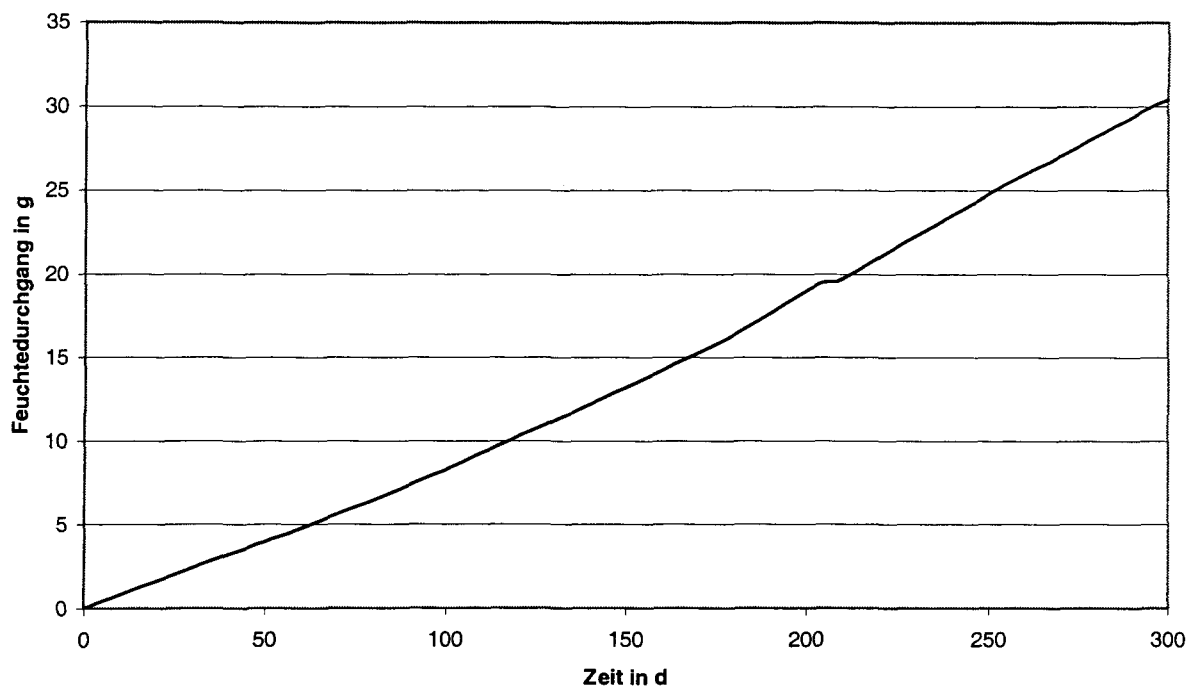


Abb. 43: Feuchtettransport durch den Zementmörtel HS06 in Kontakt mit der NaCl-Lösung und einer relativen Luftfeuchte von 75 % r.F. an der Verdunstungsseite.

2.4.2.9.2 Dehnungen

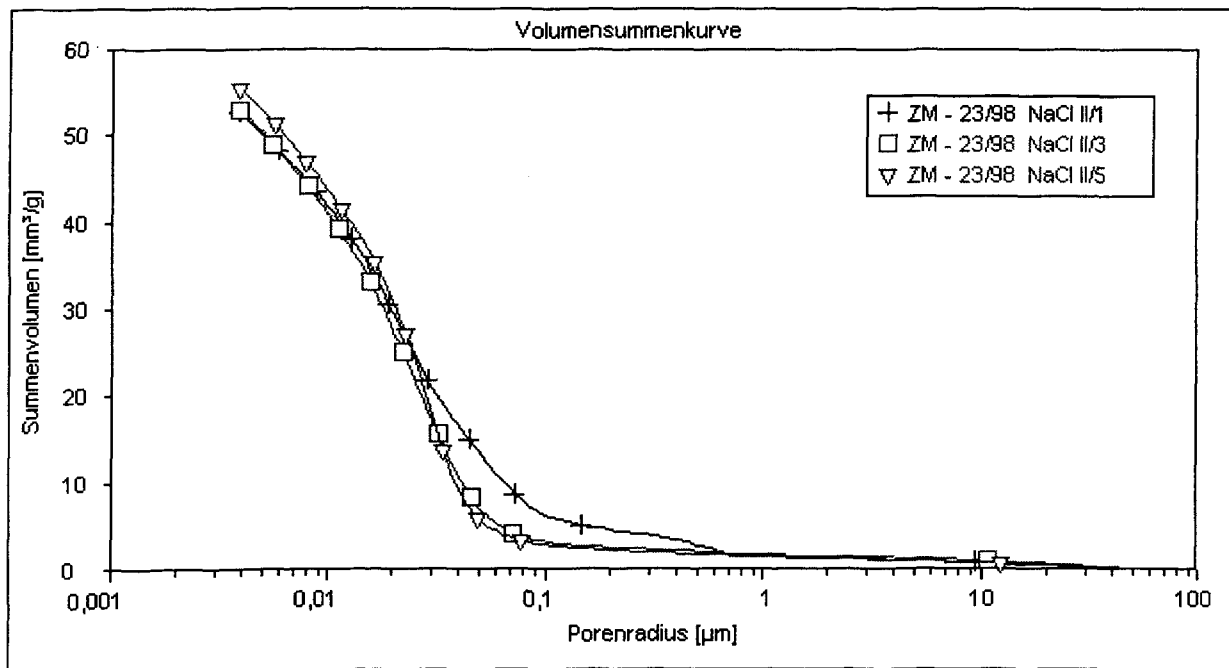
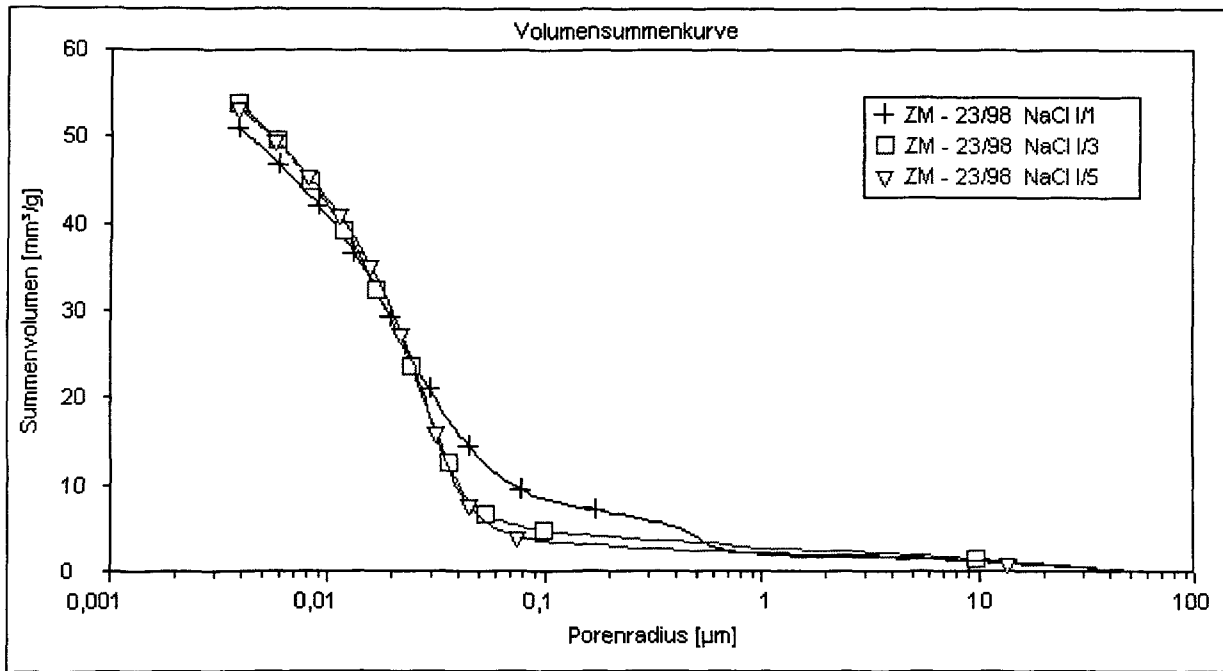
Signifikante Dehnungen traten im Laborexperiment nicht auf. In den Simulationsberechnungen traten im Widerspruch dazu große Dehnungen auf. Der berechnete Kristallisationsdruck nach Everett betrug 460 N/mm^2 , die daraus berechnete Vergleichsspannung von 1164 N/mm^2 führt zur Rissbildung und Treiben. Der maximale Kristallisationsdruck aus einer Übersättigung der Porenlösung bei ausgeschalteter Berechnung nach Everett betrug dagegen nur $17,7 \text{ N/mm}^2$. Die daraus berechnete Vergleichsspannung von $44,9 \text{ N/mm}^2$ reicht für eine Treibrissbildung nicht aus (angenommene Zugfestigkeit der Porenwandung 70 N/mm^2). Die Schlußfolgerungen aus dem Widerspruch zwischen Experiment und Berechnung werden in Kap. 2.4.2.17 gezogen.

2.4.2.9.3 Veränderungen des Phasenbestandes

Im Falle des Mörtels HS06 konnte keine Neubildung von Friedelschem Salz sicher nachgewiesen werden, was eine geringe Neubildung jedoch nicht ausschließt. Die Simulationsrechnung ergab eine erhebliche Neubildung von Friedelschem Salz, selbst dann, wenn man die Bildung der Eisenanalogen Phase zum Friedelschen Salzes ausschließt. Es wird gesamte vorhandene reaktive Aluminium im Friedelschen Salz gebunden. Die Schlußfolgerungen aus dem Widerspruch zwischen Experiment und Berechnung werden in Kap. 2.4.2.17 gezogen.

2.4.2.9.4 Veränderungen der Porosität und Porenstruktur

Die folgenden Abbildungen zeigen die mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität und Porenradienverteilung nach 300 Tagen Beaufschlagung.



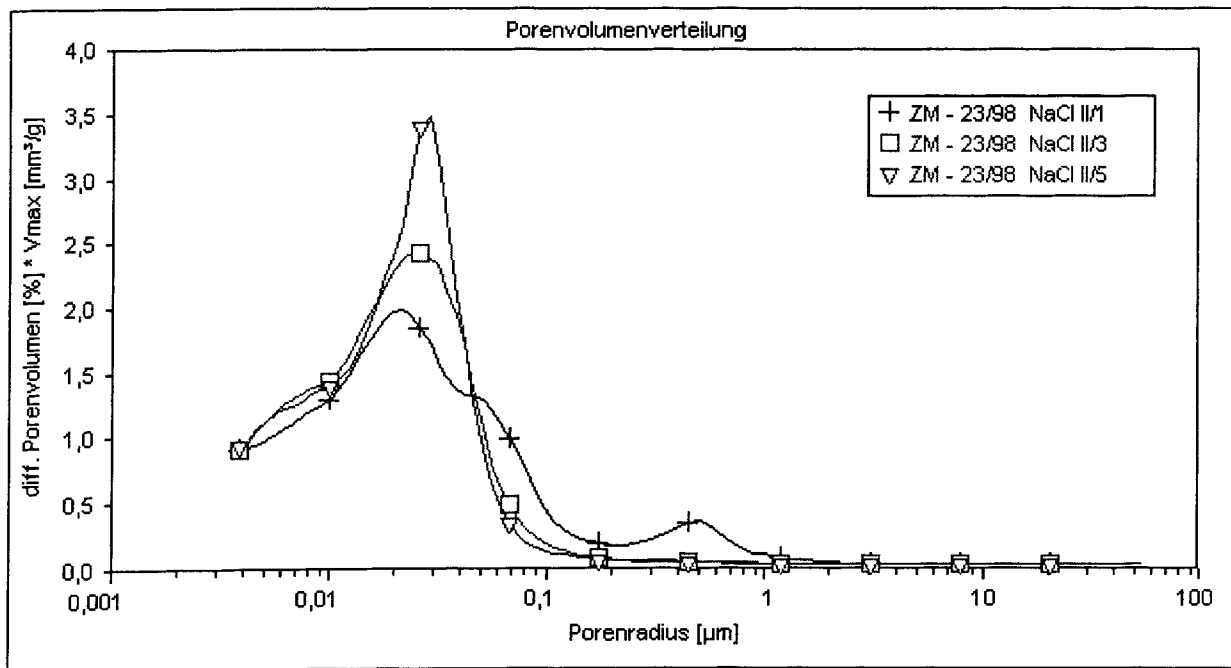
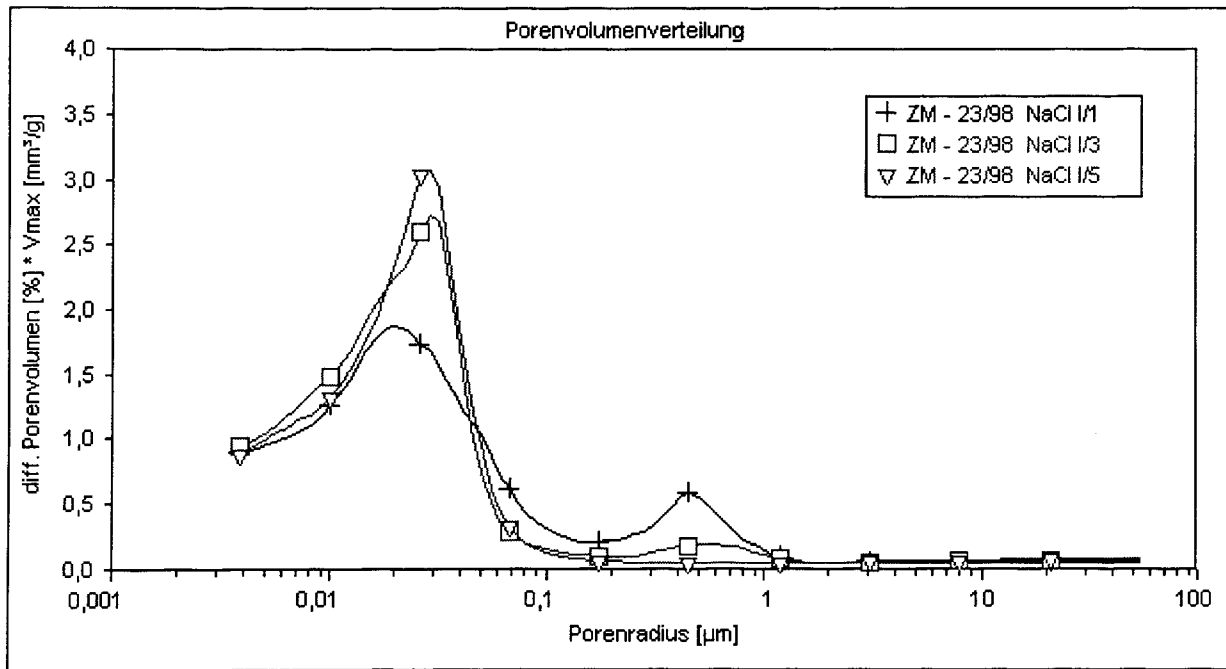


Abb. 44: Porenradienverteilung der Zementmörtelproben HS06 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Probenbezeichnung 1: 0-1 cm, 3: 2-3 cm und 5: 4-5 cm Abstand zur beaufschlagten Fläche.

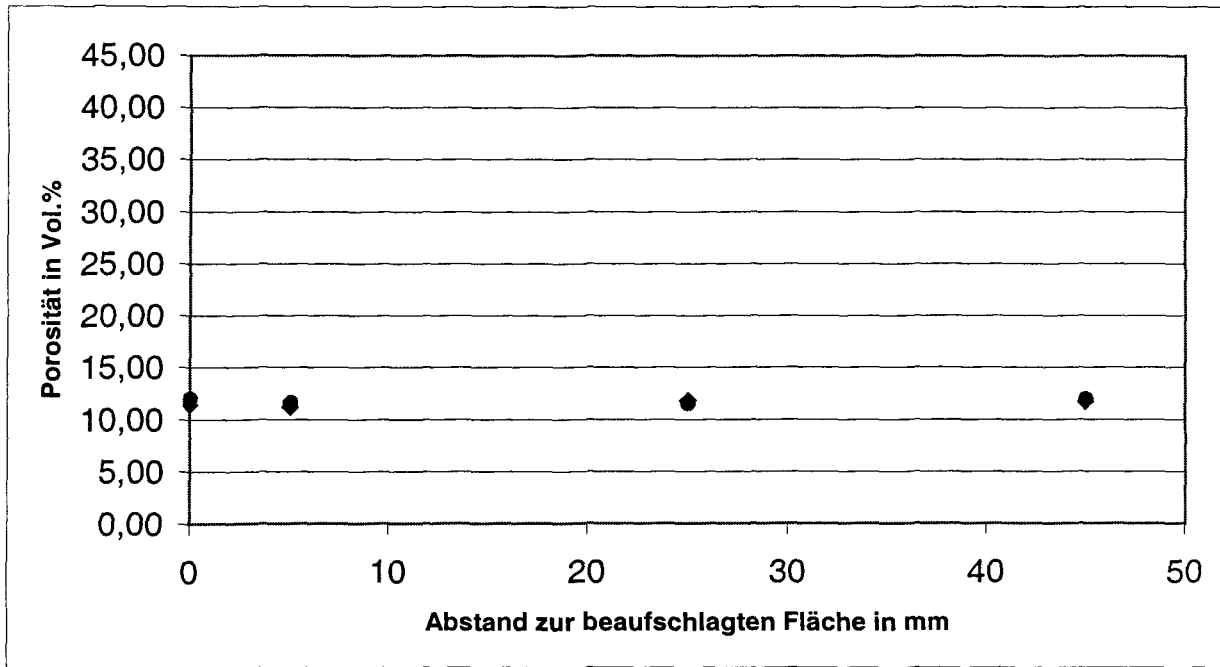


Abb. 45: Mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität der Zementmörtelproben HS06 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Eintrag bei Null mm: Porosität des unkorrodierten Materials.

2.4.2.9.5 Veränderungen der Festigkeit

Die folgende Abbildung zeigt die Spaltzugfestigkeit der Zementmörtelproben HS06 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung. Zum Vergleich ist auch die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials angegeben.

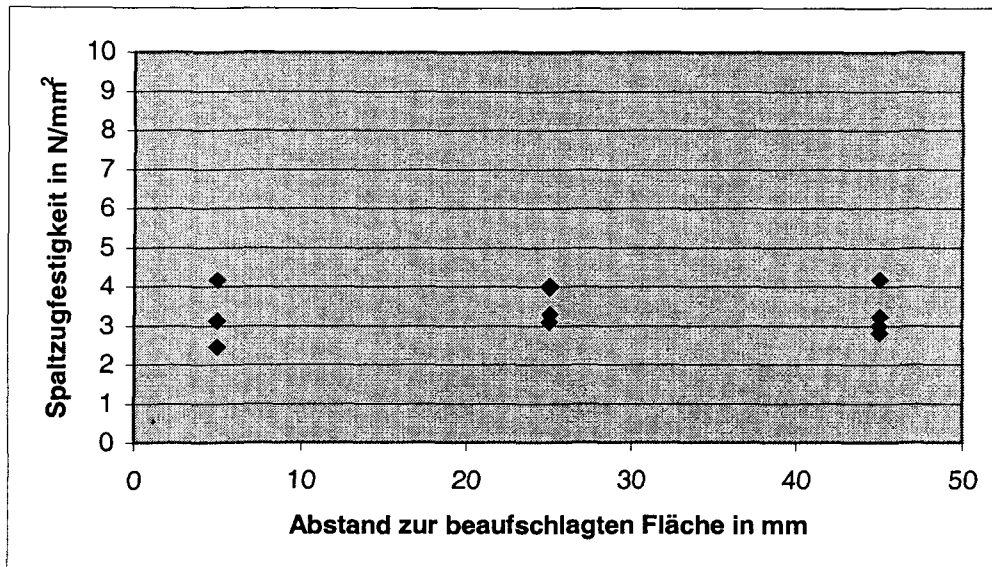


Abb. 46: Spaltzugfestigkeit der Zementmörtelproben HS06 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials betrug $4,3 \pm 0,4 \text{ N/mm}^2$.

2.4.2.10 Zementmörtel HS04 in Kontakt mit NaCl-Lösung (Versuch 6)

2.4.2.10.1 Feuchtetransport

Die folgende Abbildung zeigt den Feuchtetransport durch die Proben während des Versuchs. In der rechnerischen Simulation wurde der beobachtete Feuchtetransport über einen konstanten Feuchtetedurchgang von $31,2 \text{ mg/Tag}$ angenähert.

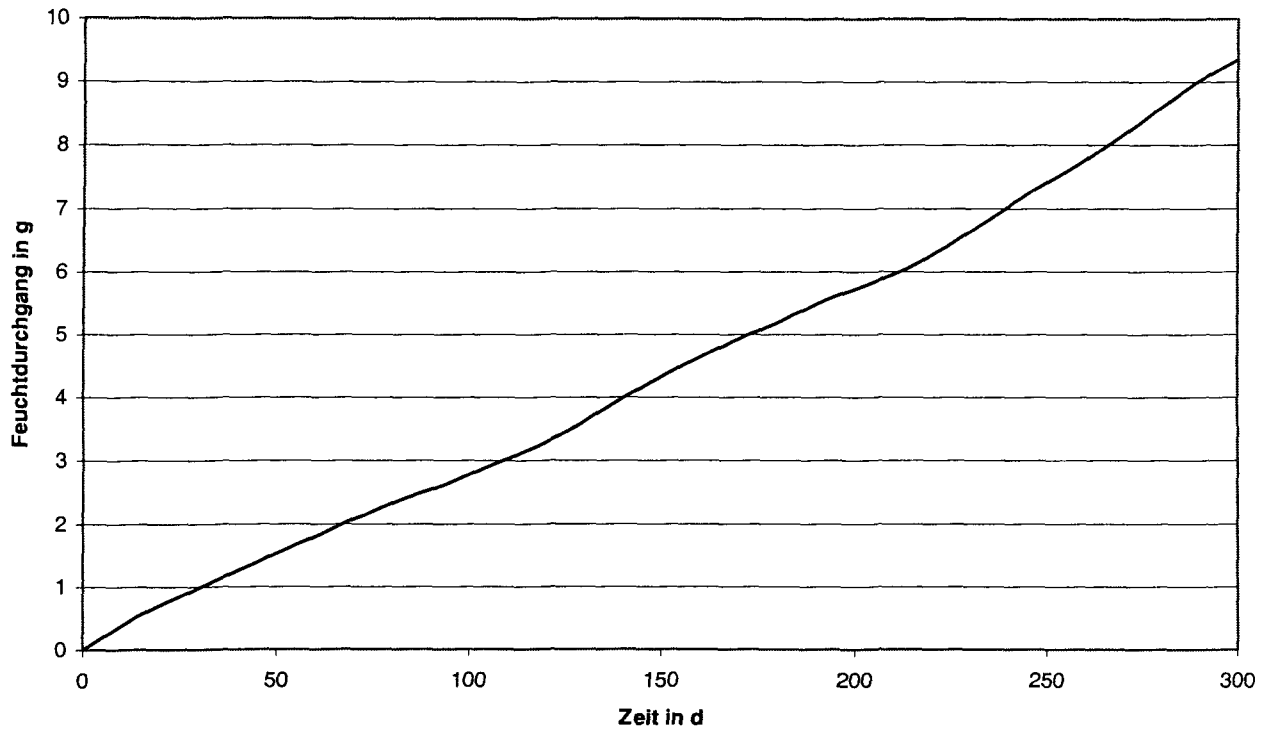


Abb. 47: Feuchtetransport durch den Zementmörtel HS04 in Kontakt mit der NaCl-Lösung und einer relativen Luftfeuchte von 75 % r.F. an der Verdunstungsseite.

2.4.2.10.2 Dehnungen

Die folgende Abbildung zeigt die aufgetretenen Dehnungen.

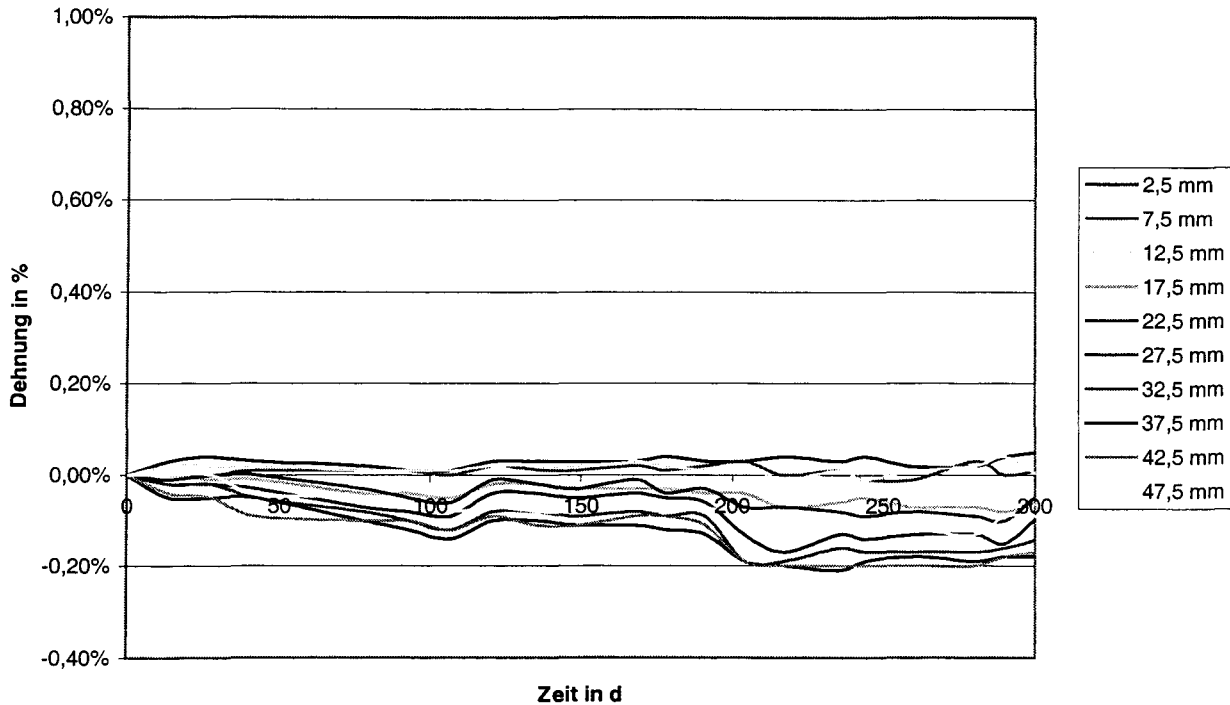


Abb. 48: Orts- und zeitabhängige Dehnungen bei Einlagerung des Zementmörtels HS04 in NaCl-Lösung. Die Ortsangabe bezeichnet den Abstand zur Kontaktfläche mit der Lösung.

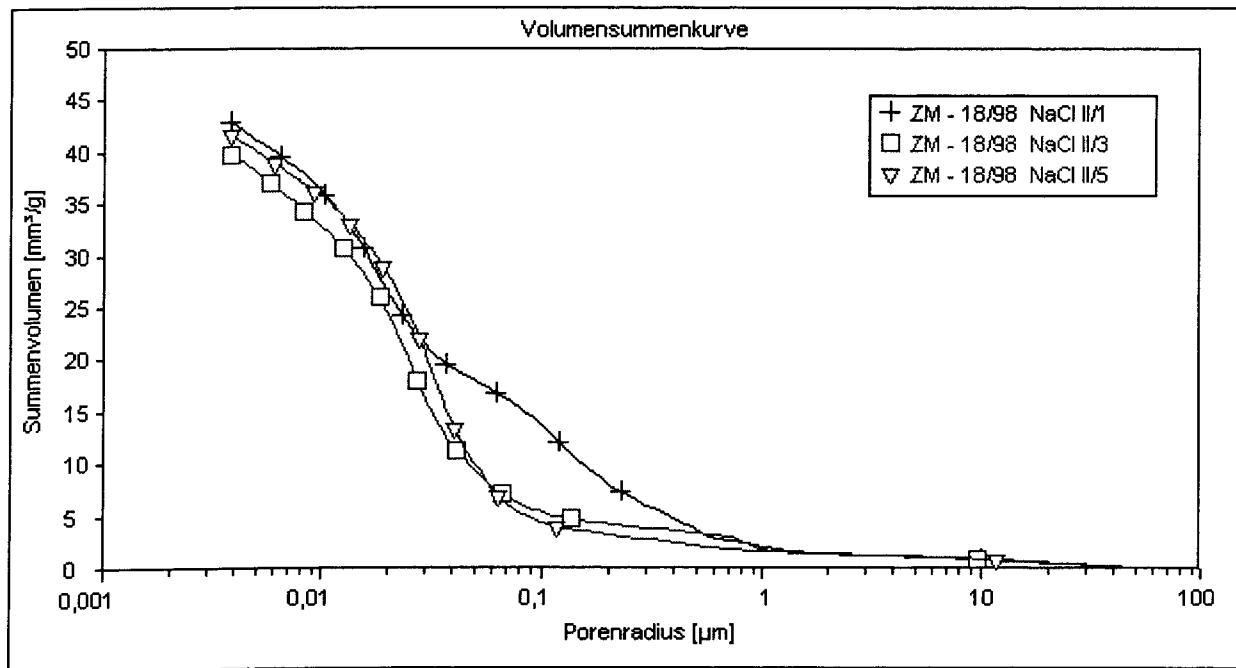
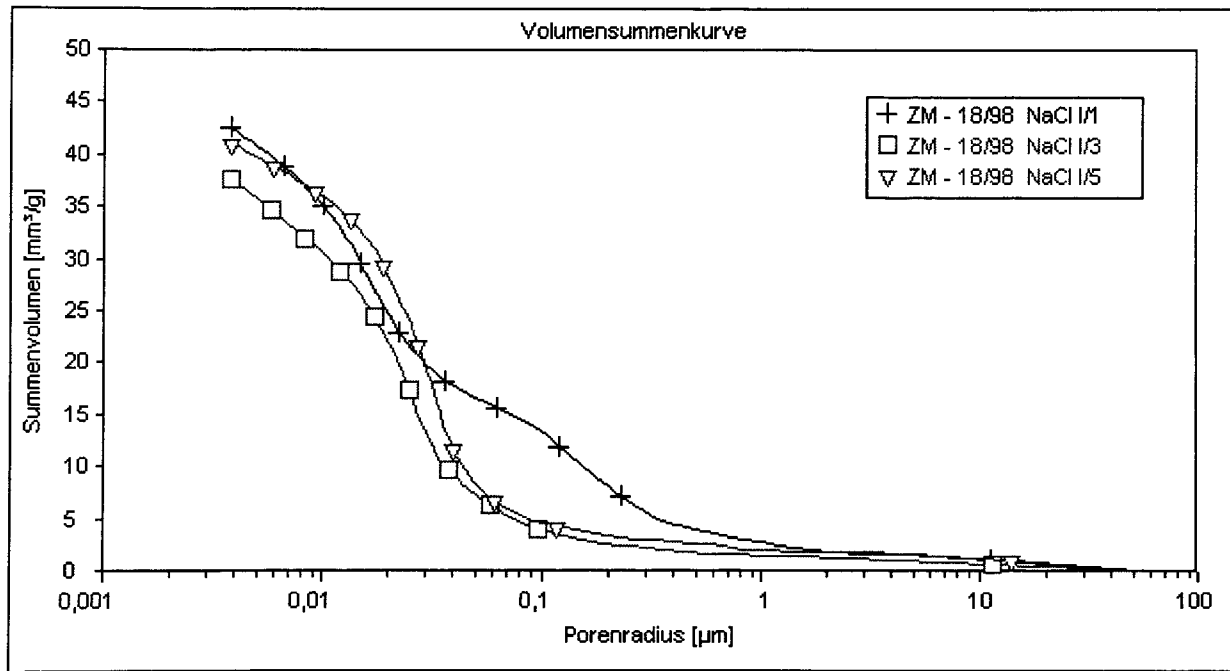
Es sieht so aus, als ob im Experiment ein Schwinden an der Luftseite der Proben aufgetreten ist. In den Simulationsberechnungen traten im Widerspruch dazu große Dehnungen auf der lösungszugewandten Seite der Proben auf. Der berechnete Kristallisationsdruck nach Everett betrug 756 N/mm^2 , die daraus berechnete Vergleichsspannung von 1676 N/mm^2 führt zur Rissbildung und Treiben. Der maximale Kristallisationsdruck aus einer Übersättigung der Porenlösung bei ausgeschalteter Berechnung nach Everett betrug dagegen nur $25,5 \text{ N/mm}^2$. Die daraus berechnete Vergleichsspannung von $56,6 \text{ N/mm}^2$ reicht für eine Treibrissbildung nicht aus (angenommene Zugfestigkeit der Porenwandung 70 N/mm^2). Die Schlußfolgerungen aus dem Widerspruch zwischen Experiment und Berechnung werden in Kap. 2.4.2.17 gezogen.

2.4.2.10.3 Veränderungen des Phasenbestandes

Im Falle des Mörtels HS04 konnte keine Neubildung von Friedelschem Salz sicher nachgewiesen werden, was eine geringe Neubildung jedoch nicht ausschließt. Die Simulationsrechnung ergab eine erhebliche Neubildung von Friedelschem Salz, selbst dann, wenn man die Bildung der Eisenanalogen Phase zum Friedelschen Salzes ausschließt. Es wird das gesamte vorhandene reaktive Aluminium im Friedelschen Salz gebunden. Die Schlußfolgerungen aus dem Widerspruch zwischen Experiment und Berechnung werden in Kap. 2.4.2.17 gezogen.

2.4.2.10.4 Veränderungen der Porosität und Porenstruktur

Die folgenden Abbildungen zeigen die mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität und Porenradienverteilung nach 300 Tagen Beaufschlagung.



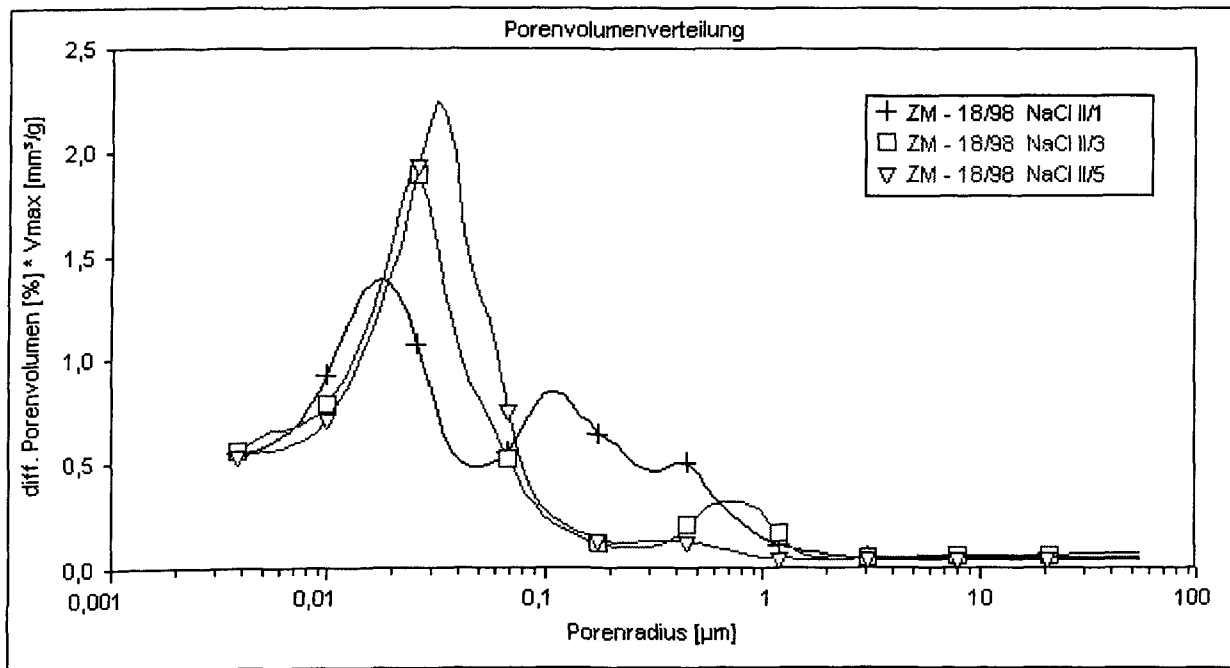
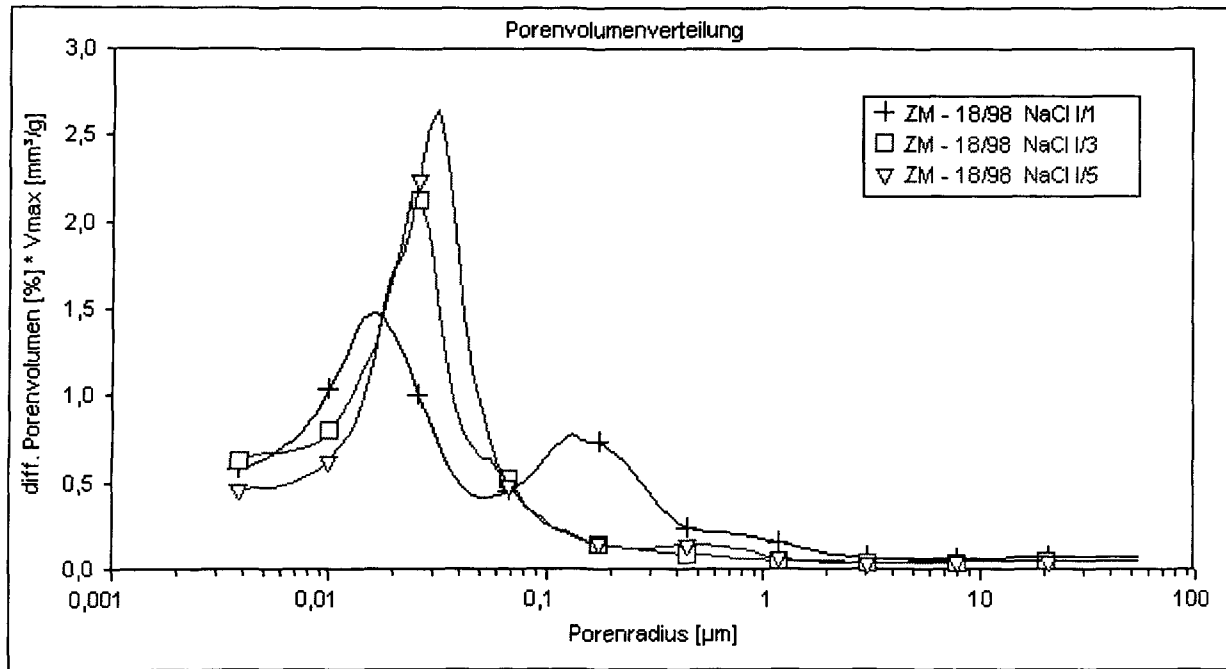


Abb. 49: Porenradienverteilung der Zementmörtelproben HS04 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Probenbezeichnung 1: 0-1 cm, 3: 2-3 cm und 5: 4-5 cm Abstand zur beaufschlagten Fläche.

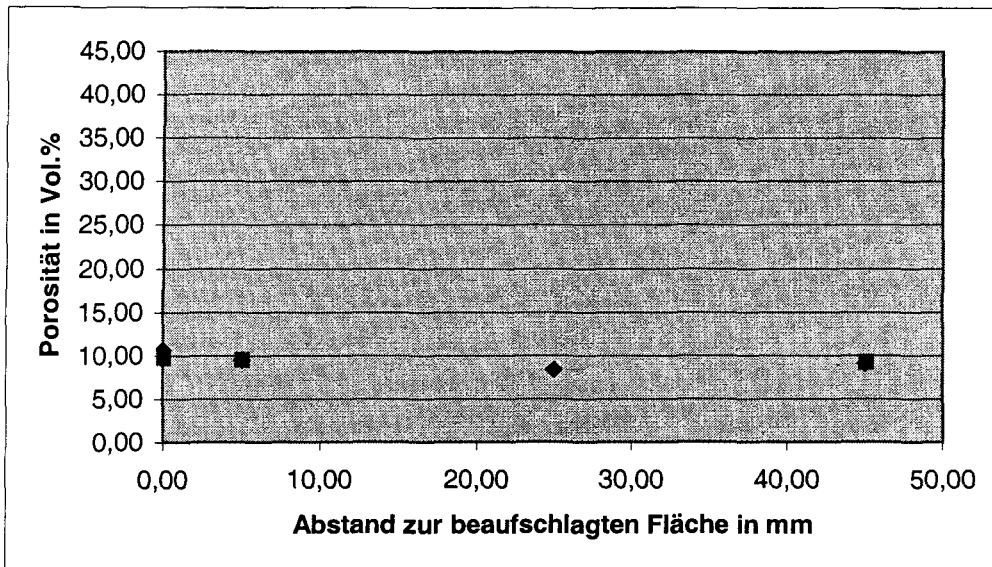


Abb. 50: Mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität der Zementmörtelproben HS04 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Eintrag bei Null mm : Porosität des unkorrodierten Materials.

2.4.2.10.5 Veränderungen der Festigkeit

Die folgende Abbildung zeigt die Spaltzugfestigkeit der Zementmörtelproben HS04 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung. Zum Vergleich ist auch die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials angegeben.

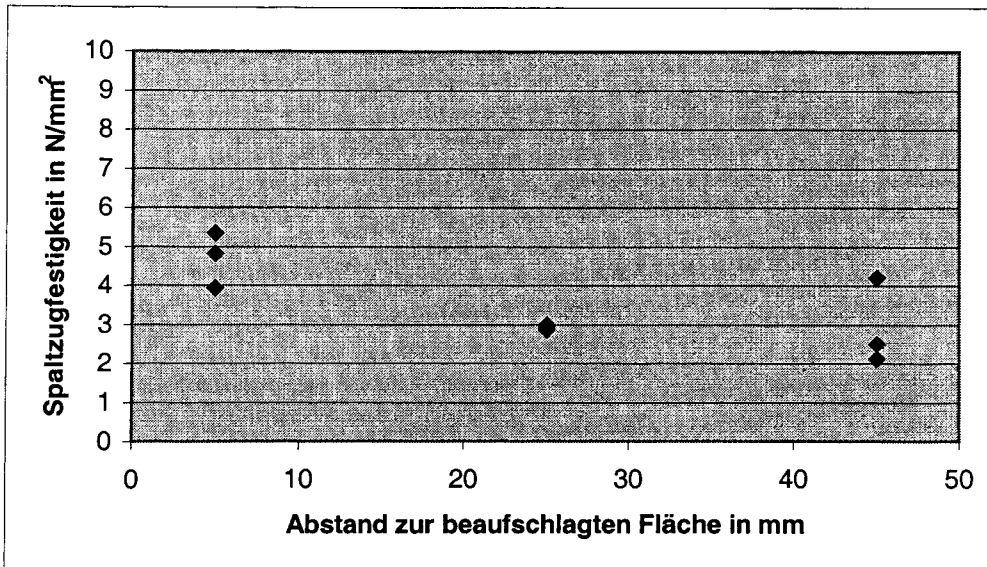


Abb. 51: Spaltzugfestigkeit der Zementmörtelproben HS04 nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials betrug $4,1 \pm 0,5 \text{ N/mm}^2$.

2.4.2.11 Ziegel in Kontakt mit NaCl-Lösung (Versuch 9)

2.4.2.11.1 Makroskopische Beobachtungen

Auf der Oberseite der Proben konnte die Bildung eines Kristallrasens beobachtet werden, der auf der Probe aufsaß.

2.4.2.11.2 Feuchtetransport

Die folgende Abbildung zeigt den Feuchtetransport durch die Proben während des Versuchs. In der rechnerischen Simulation wurde der beobachtete Feuchtetransport über einen konstanten Feuchtedurchgang von $593,5 \text{ mg/Tag}$ angenähert.

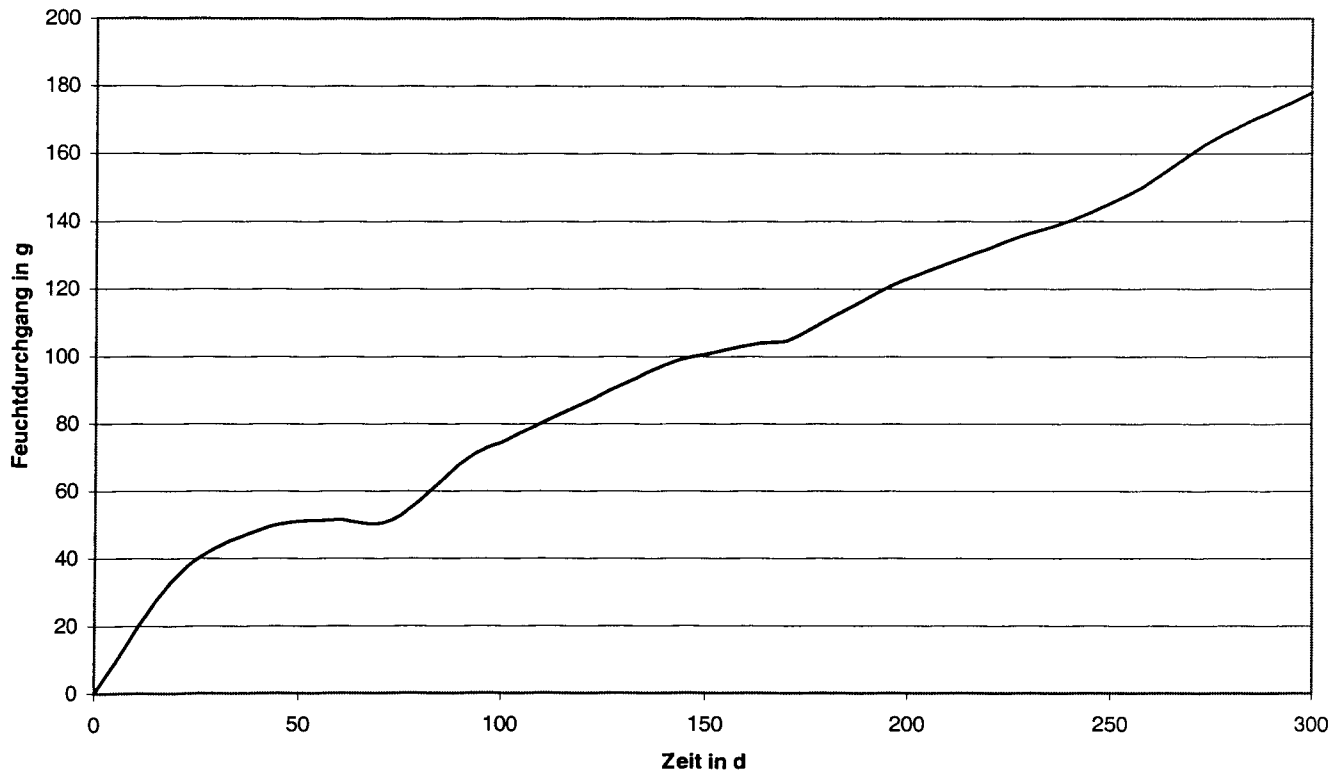


Abb. 52: Feuchtetransport durch das Ziegelmaterial in Kontakt mit der NaCl-Lösung und einer relativen Luftfeuchte von 75 % r.F. an der Verdunstungsseite.

2.4.2.11.3 Dehnungen

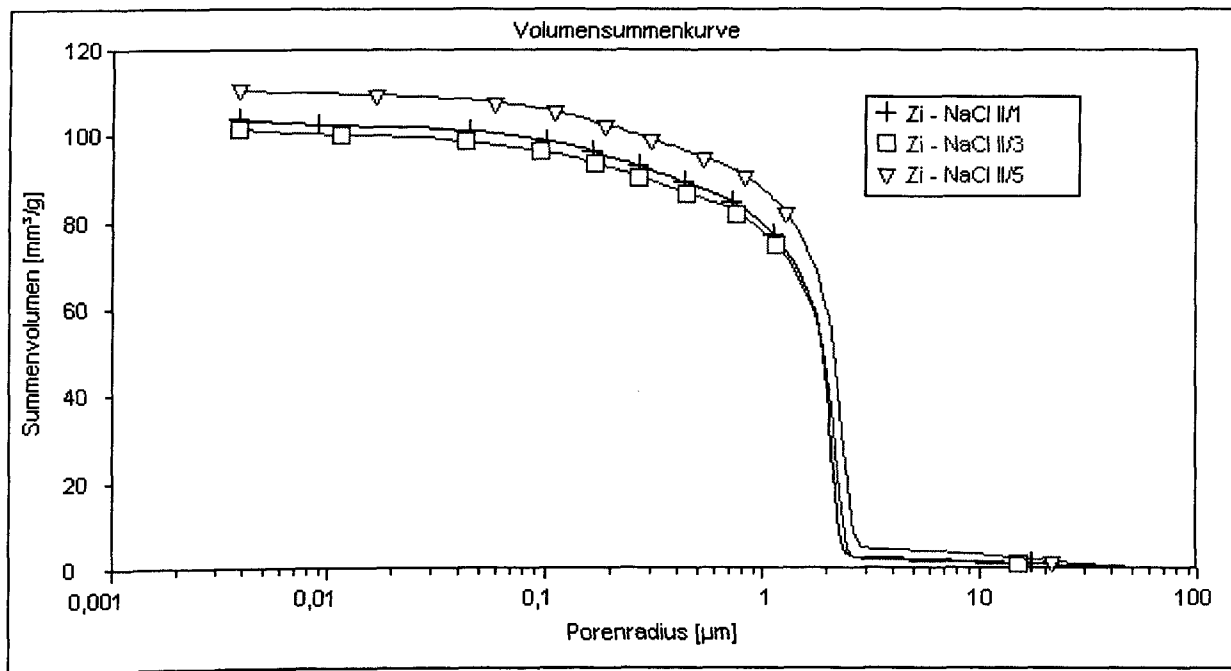
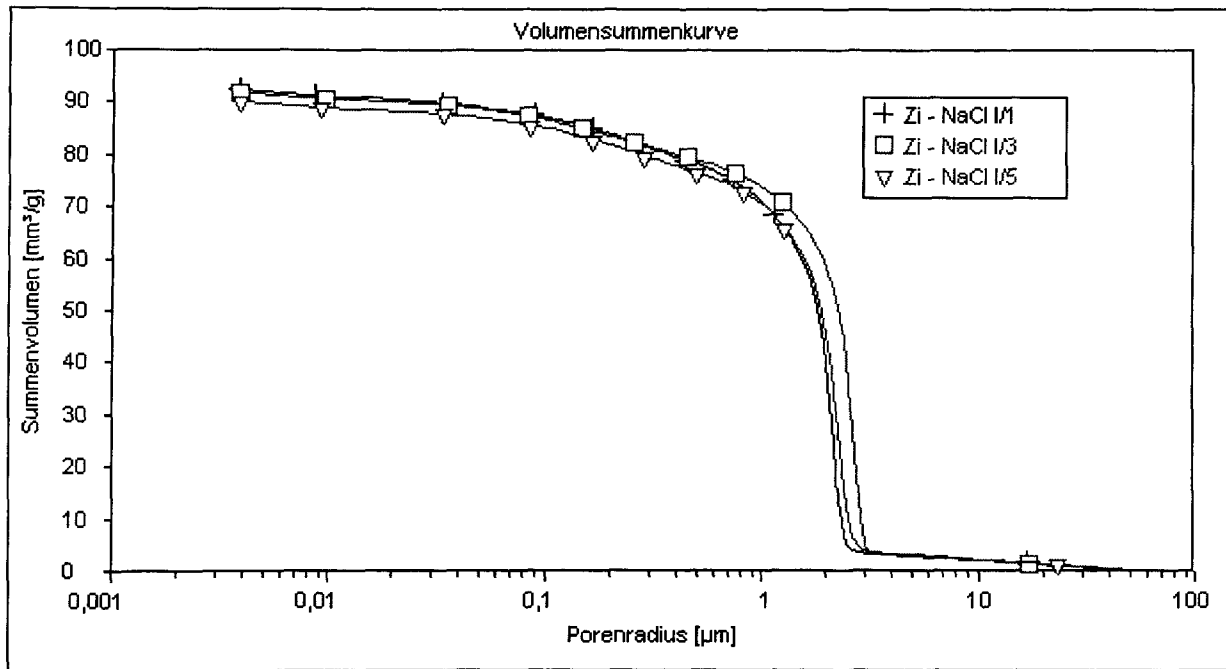
Es traten im Laborexperiment keine signifikanten Dehnungen auf. Die berechneten Kristallisationsdrücke, Vergleichsspannungen und Dehnungen waren ebenfalls Null.

2.4.2.11.4 Veränderungen des Phasenbestandes

Im Ziegel konnte nach Beendigung des Versuchs röntgenographisch eine nahezu gleichförmige NaCl-Verteilung gefunden werden. Dies deutet darauf hin, dass diese Verteilung durch die Verdunstung des Porenwassers in den schon präparierten Teilproben entstanden ist und nicht auf eine Verdunstung des Porenwassers im eigentlichen Korrosionsversuch zurückzuführen ist. In der Simulation wurde keine NaCl-Ausfällung berechnet, sondern nur ein zur Luftseite hin kontinuierlicher Anstieg der Na^+ und Cl^- Konzentration.

2.4.2.11.5 Veränderungen der Porosität und Porenstruktur

Die folgenden Abbildungen zeigen die mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität und Porenradienverteilung nach 300 Tagen Beaufschlagung.



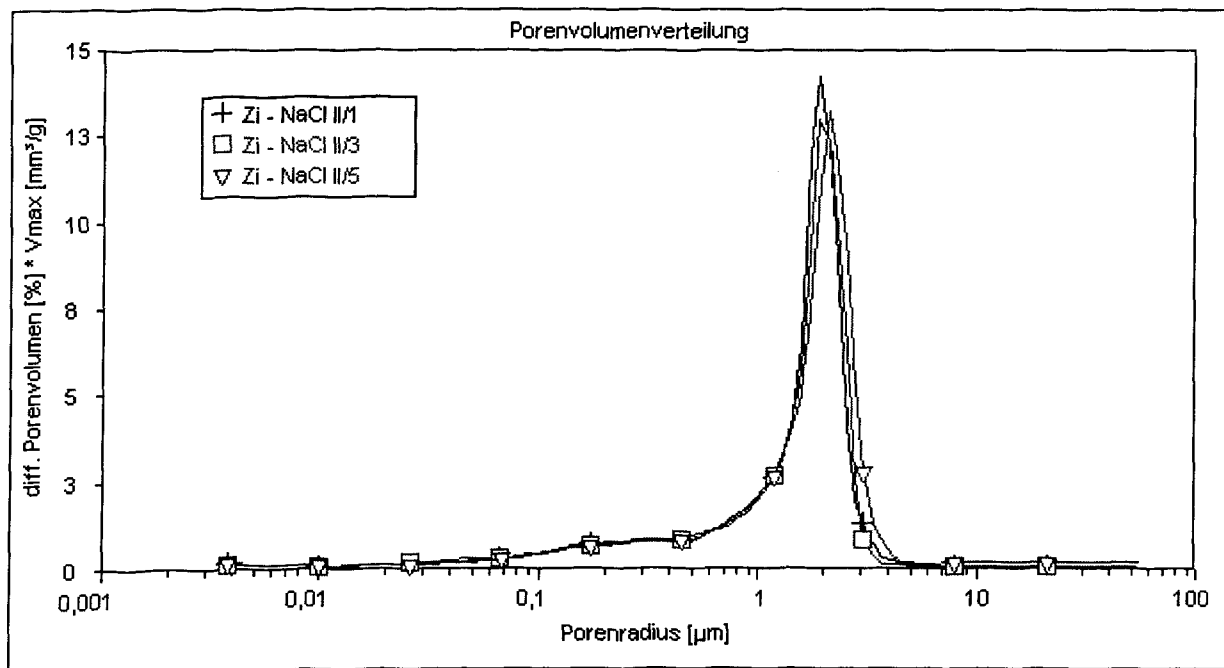
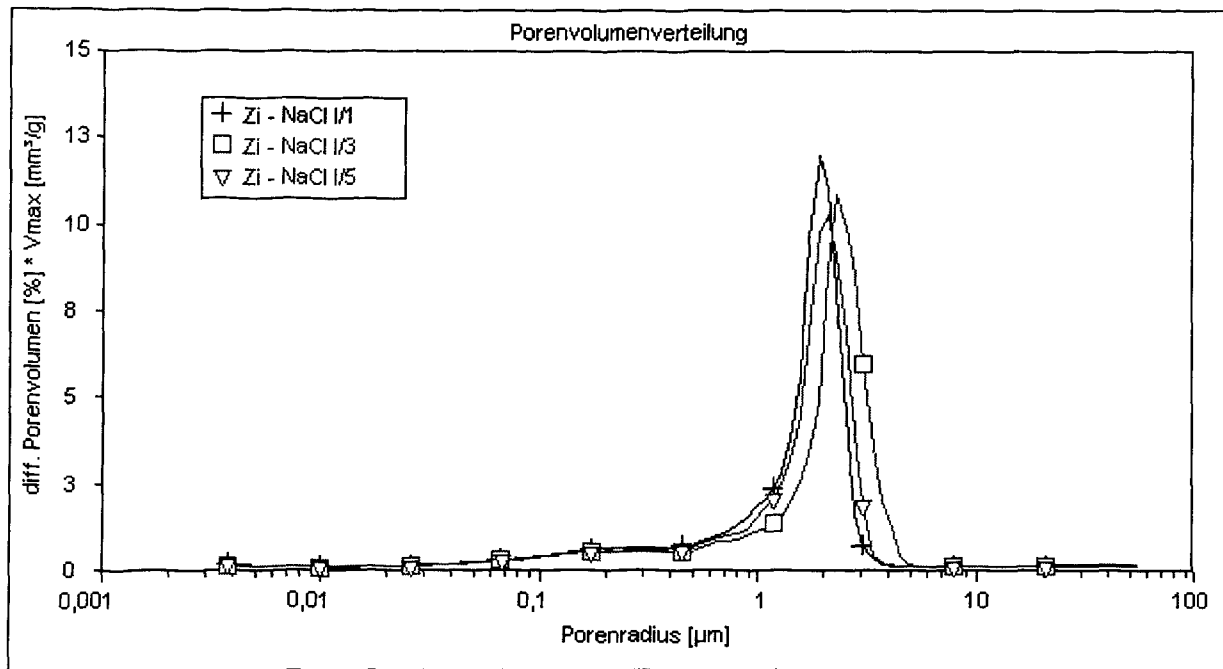


Abb. 53: Porenradienverteilung der Ziegelproben nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Probenbezeichnung 1: 0-1 cm, 3: 2-3 cm und 5: 4-5 cm Abstand zur beaufschlagten Fläche.

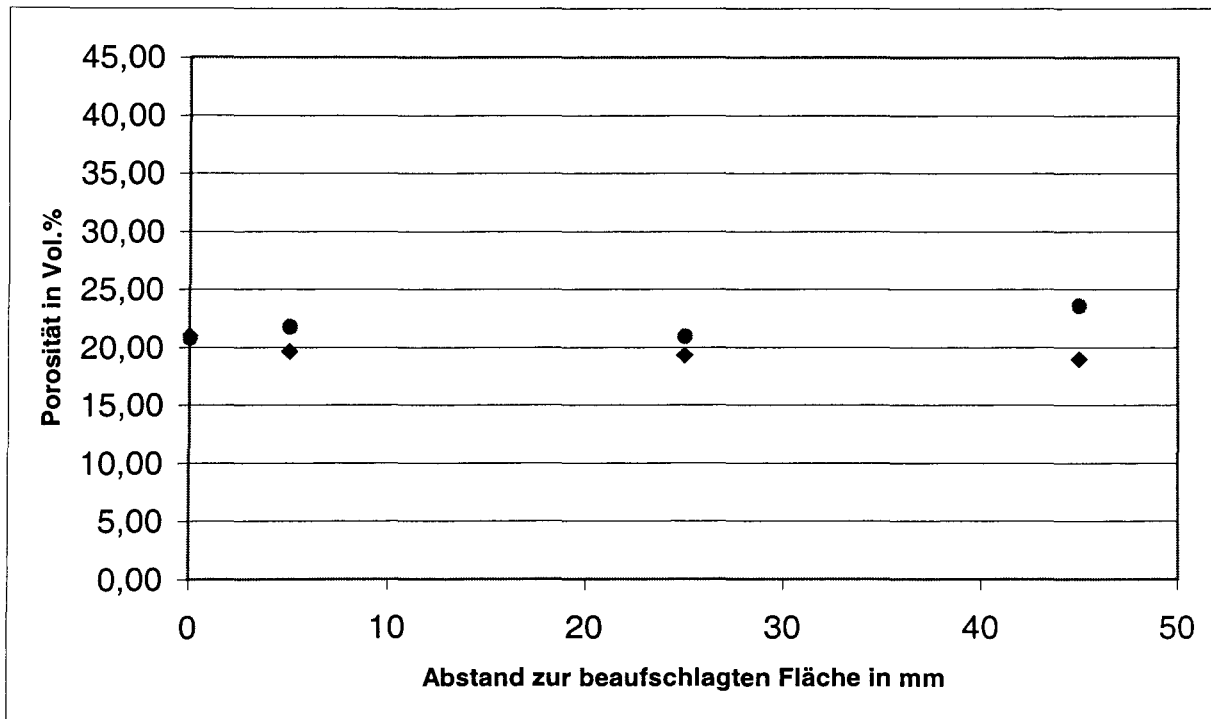


Abb. 54: Mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität der Ziegelproben nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Eintrag bei Null mm : Porosität des unkorrodierten Materials.

2.4.2.11.6 Veränderungen der Festigkeit

Die folgende Abbildung zeigt die Spaltzugfestigkeit des Ziegelmaterials nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung. Zum Vergleich ist auch die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials angegeben.

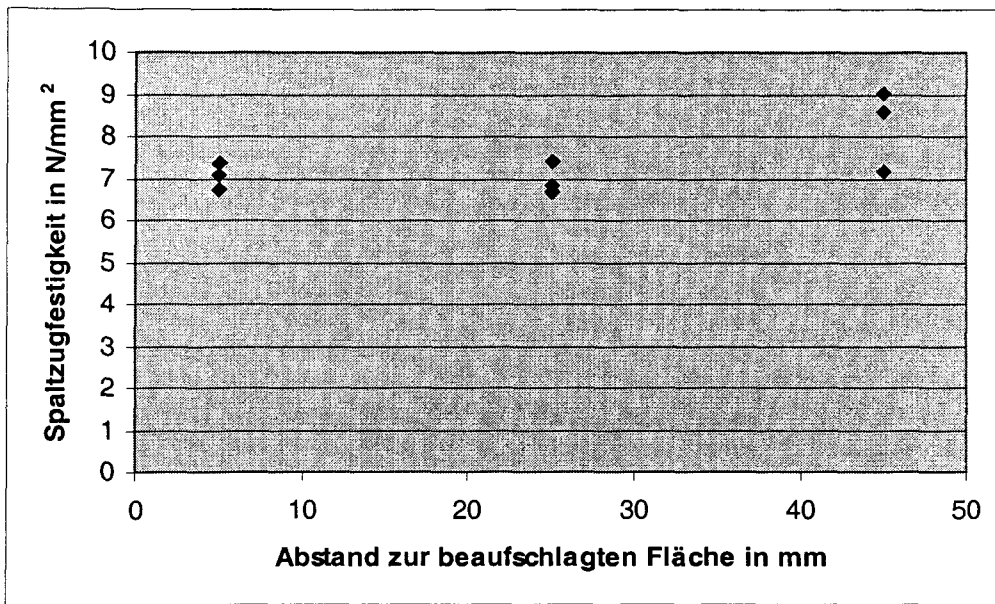


Abb. 55: Spaltzugfestigkeit der Ziegelproben nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials betrug $7,2 \pm 0,5 \text{ N/mm}^2$.

2.4.2.12 Ziegel in Kontakt mit CaSO_4 -Lösung (Versuch 10)

2.4.2.12.1 Makroskopische Beobachtungen

Auf der Oberseite der Proben konnte die Bildung eines Kristallrasens beobachtet werden, der auf der Probe aufsaß.

2.4.2.12.2 Feuchtetransport

Die folgende Abbildung zeigt den Feuchtetransport durch die Proben während des Versuchs. In der rechnerischen Simulation wurde der beobachtete Feuchtetransport über einen konstanten Feuchtedurchgang von $810,6 \text{ mg/Tag}$ angenähert.

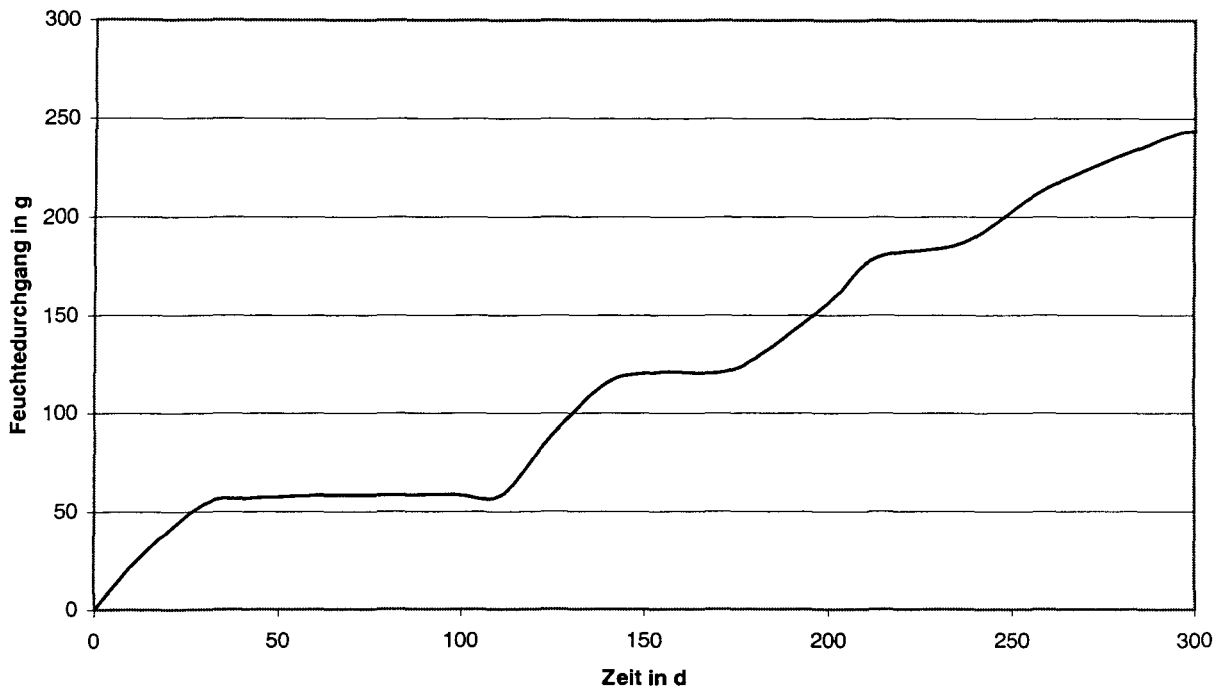


Abb. 56: Feuchtettransport durch das Ziegelmaterial in Kontakt mit der CaSO_4 -Lösung und einer relativen Luftfeuchte von 75 % r.F. an der Verdunstungsseite.

2.4.2.12.3 Dehnungen

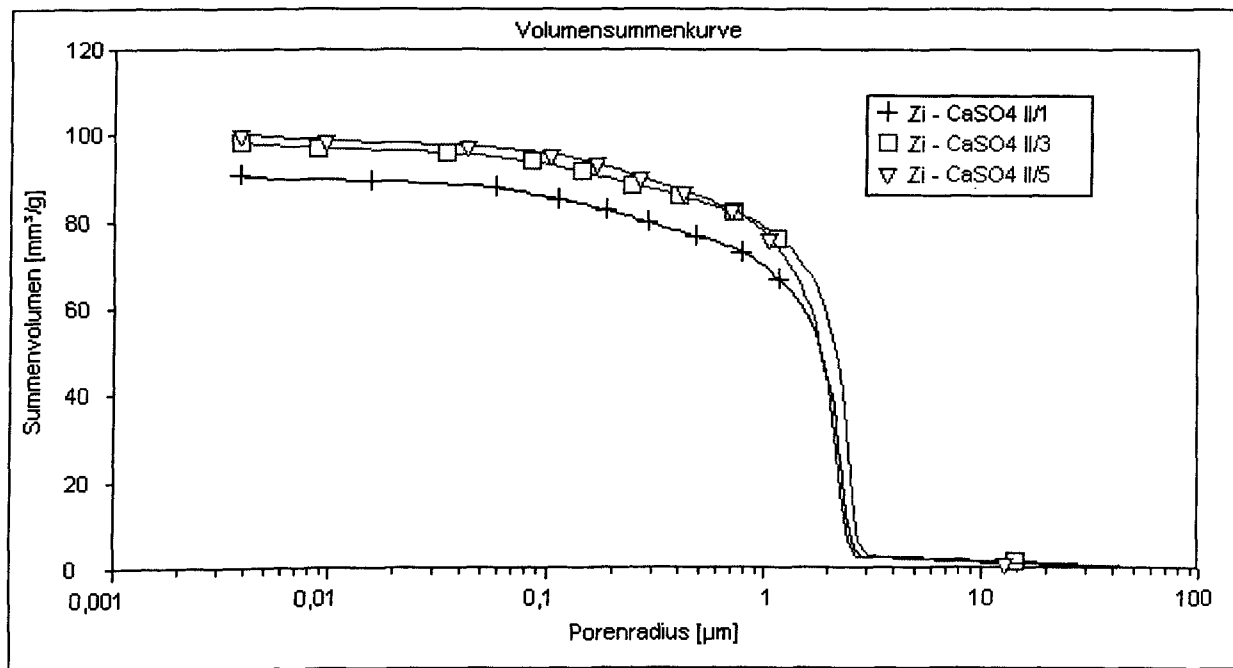
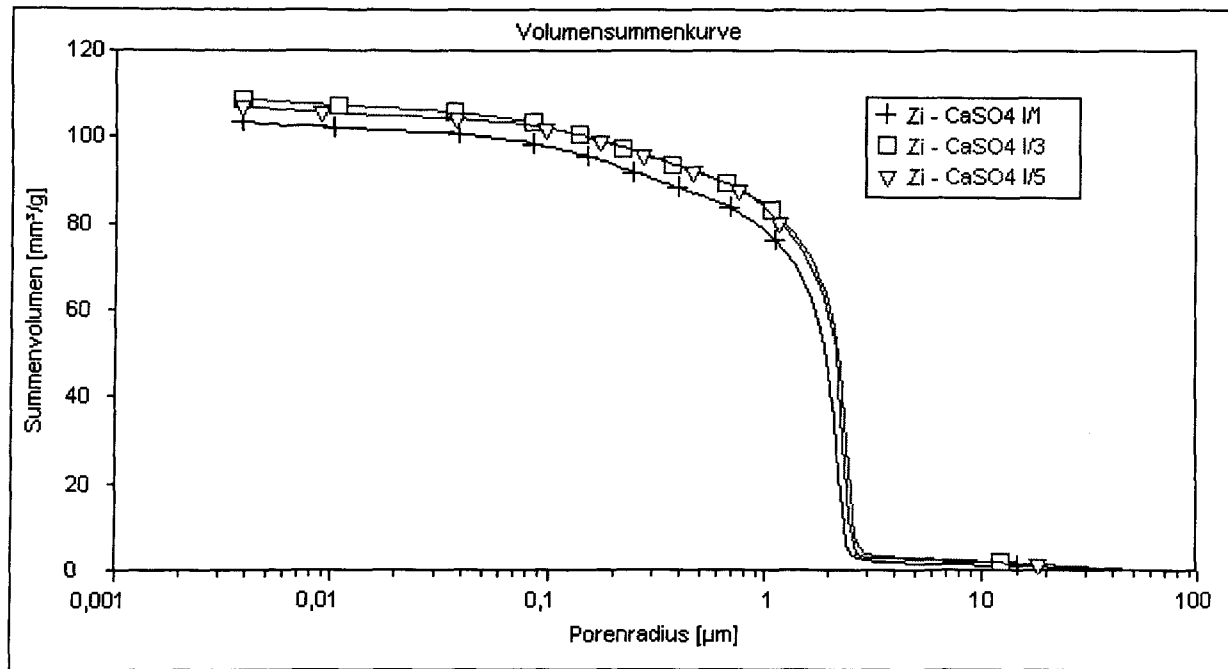
Es traten im Laborexperiment keine signifikanten Dehnungen auf. Der berechnete Kristallisationsdruck nach Everett betrug $12,5 \text{ N/mm}^2$, die daraus berechnete Vergleichsspannung von $35,7 \text{ N/mm}^2$ reicht für eine Treibrissbildung nicht aus (angenommene Zugfestigkeit der Porenwandung 60 N/mm^2). Der maximale Kristallisationsdruck aus einer Übersättigung der Porenlösung bei ausgeschalteter Berechnung nach Everett betrug dagegen nur $0,1 \text{ N/mm}^2$. Dehnungen wurden dementsprechend nicht berechnet.

2.4.2.12.4 Veränderungen des Phasenbestandes

Im Ziegel konnte nach Beendigung des Versuchs röntgenographisch keine signifikante Bildung von Gips gefunden werden. In der Simulation wurde eine geringe Gipsausfällung im luftseitigen festen Ortselement mit 1 mm Breite berechnet. Ein Widerspruch zum Experiment liegt insofern nicht vor, da an der Oberfläche der Proben ein Kristallrasen beobachtet werden konnte.

2.4.2.12.5 Veränderungen der Porosität und Porenstruktur

Die folgenden Abbildungen zeigen die mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität und Porenradienverteilung nach 300 Tagen Beaufschlagung.



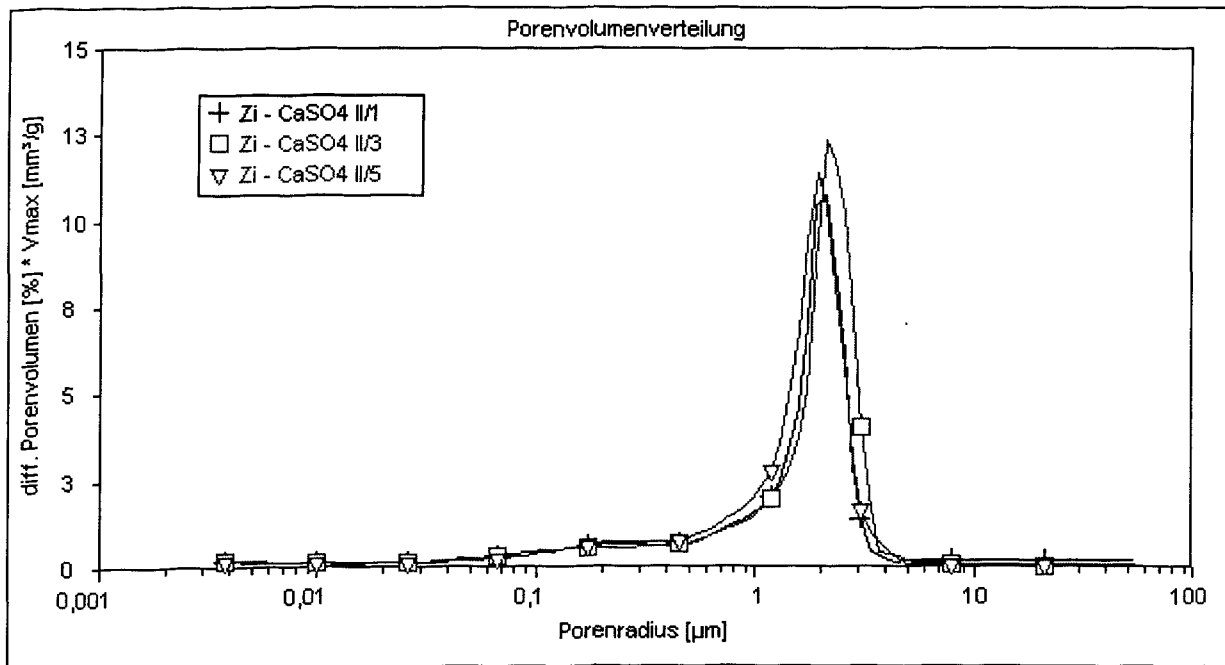
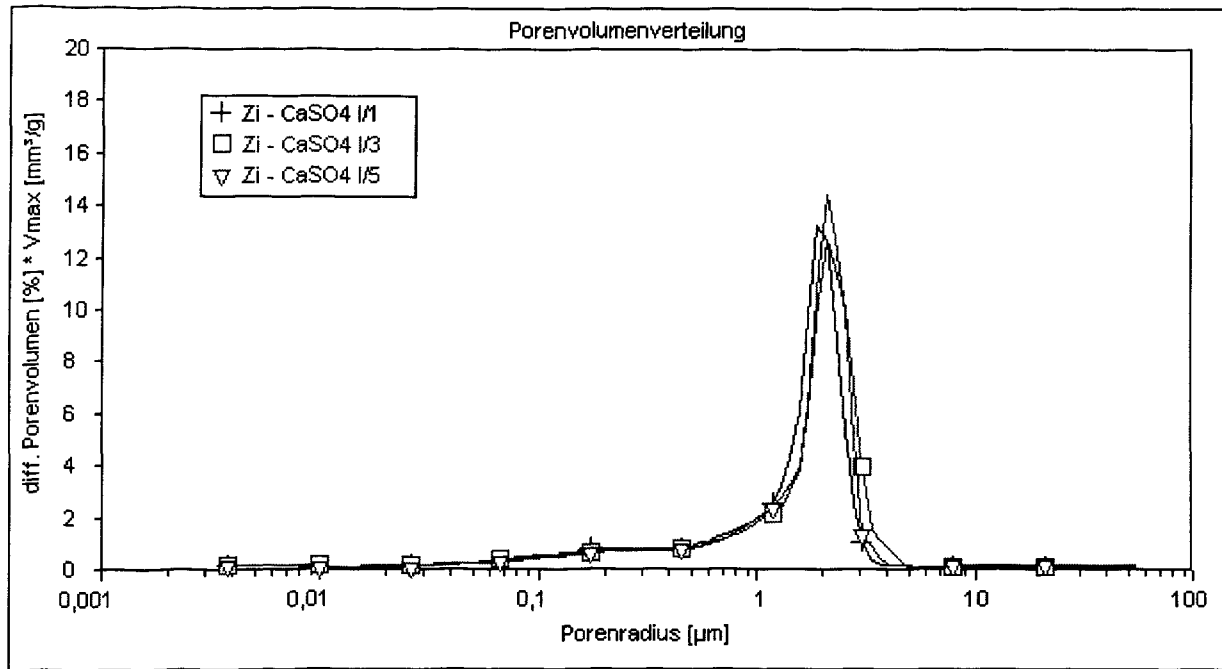


Abb. 57: Porenradienverteilung der Ziegelproben nach 300 Tagen Beaufschlagung mit CaSO₄-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Probenbezeichnung 1: 0-1 cm, 3: 2-3 cm und 5: 4-5 cm Abstand zur beaufschlagten Fläche.

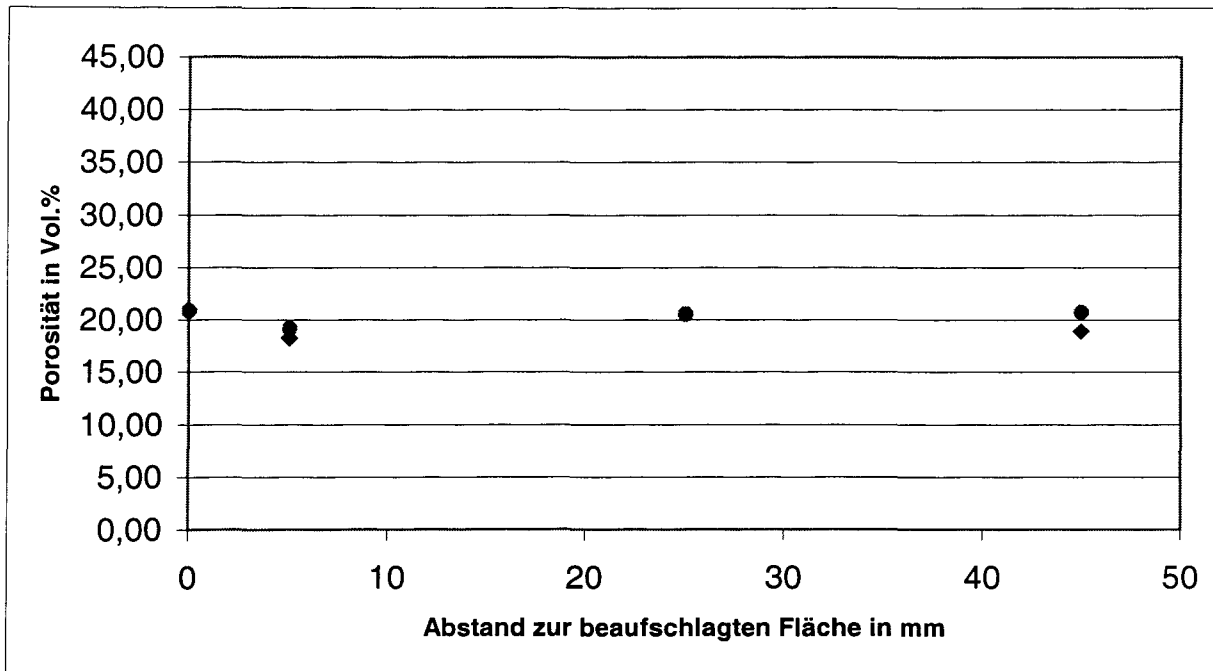


Abb. 58: Mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität der Ziegelproben nach 300 Tagen Beaufschlagung mit CaSO_4 -Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Eintrag bei Null mm: Porosität des unkorrodierten Materials.

2.4.2.12.6 Veränderungen der Festigkeit

Die folgende Abbildung zeigt die Spaltzugfestigkeit des Ziegelmaterials nach 300 Tagen Beaufschlagung mit CaSO_4 -Lösung. Zum Vergleich ist auch die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials angegeben.

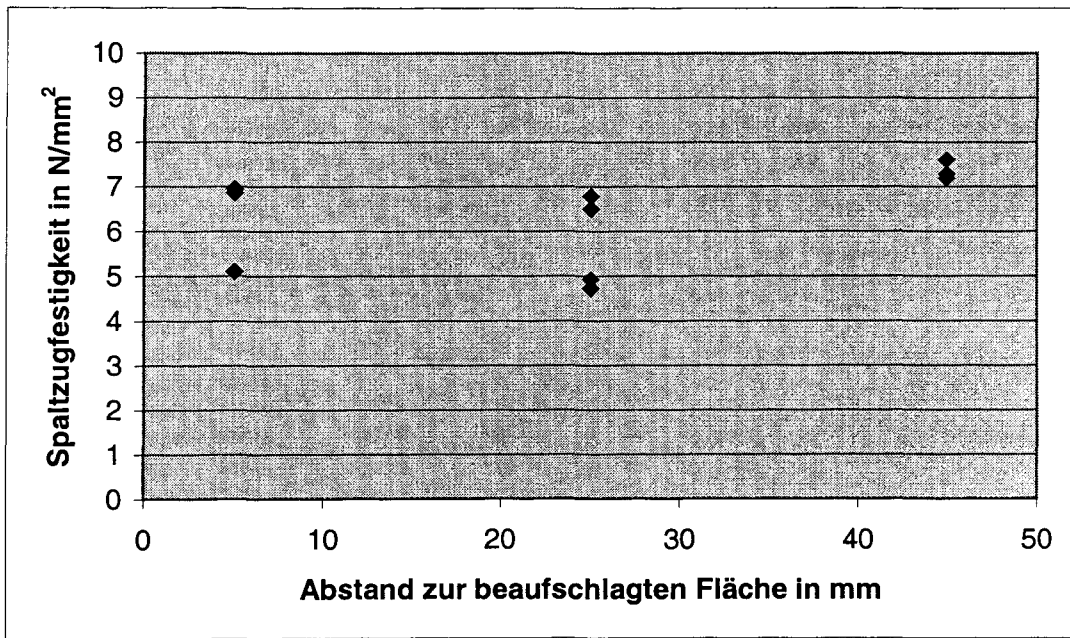


Abb. 59: Spaltzugfestigkeit der Ziegelproben nach 300 Tagen Beaufschlagung mit CaSO_4 -Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials betrug $7,2 \pm 0,5 \text{ N/mm}^2$.

2.4.2.13 Kalksandstein in Kontakt mit NaCl -Lösung (Versuch 11)

2.4.2.13.1 Makroskopische Beobachtungen

Auf der Oberseite der Proben konnte die Bildung eines Kristallrasens beobachtet werden, der auf der Probe aufsaß.

2.4.2.13.2 Feuchtetransport

Die folgende Abbildung zeigt den Feuchtetransport durch die Proben während des Versuchs. In der rechnerischen Simulation wurde der beobachtete Feuchtetransport über einen konstanten Feuchtgedurchgang von $466,9 \text{ mg/Tag}$ angenähert.

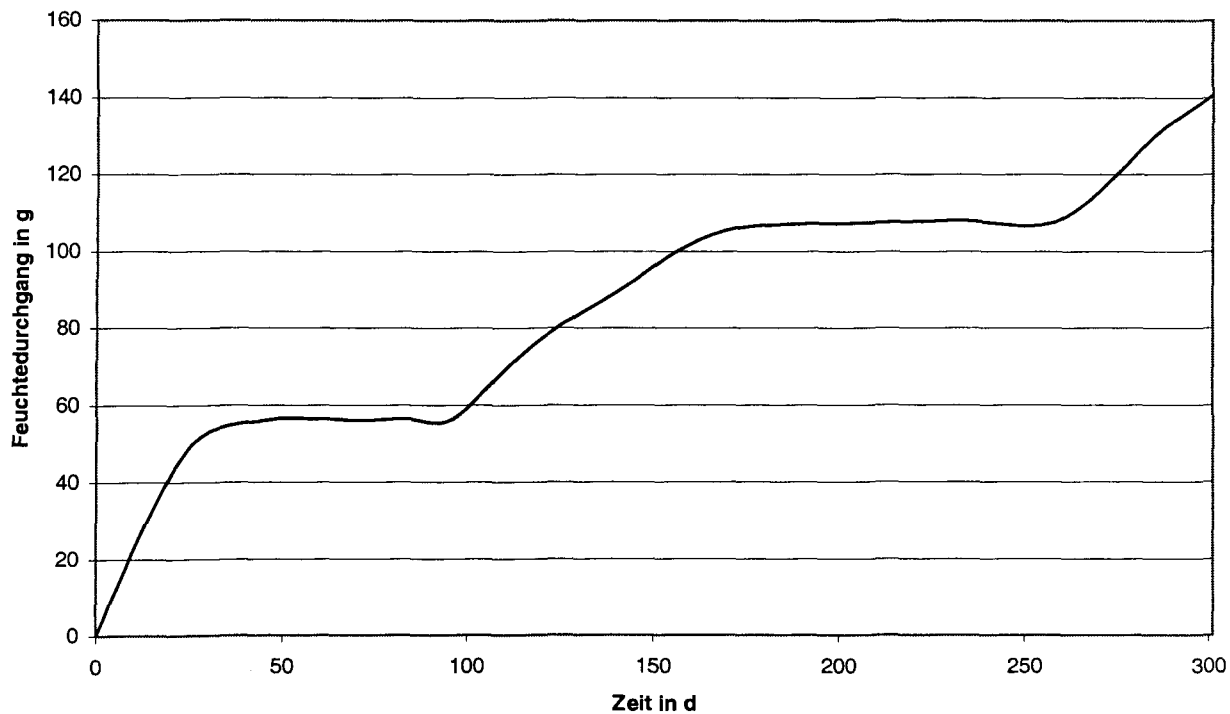


Abb. 60: Feuchtetransport durch den Kalksandstein in Kontakt mit der NaCl-Lösung und einer relativen Luftfeuchte von 75 % r.F. an der Verdunstungsseite.

2.4.2.13.3 Dehnungen

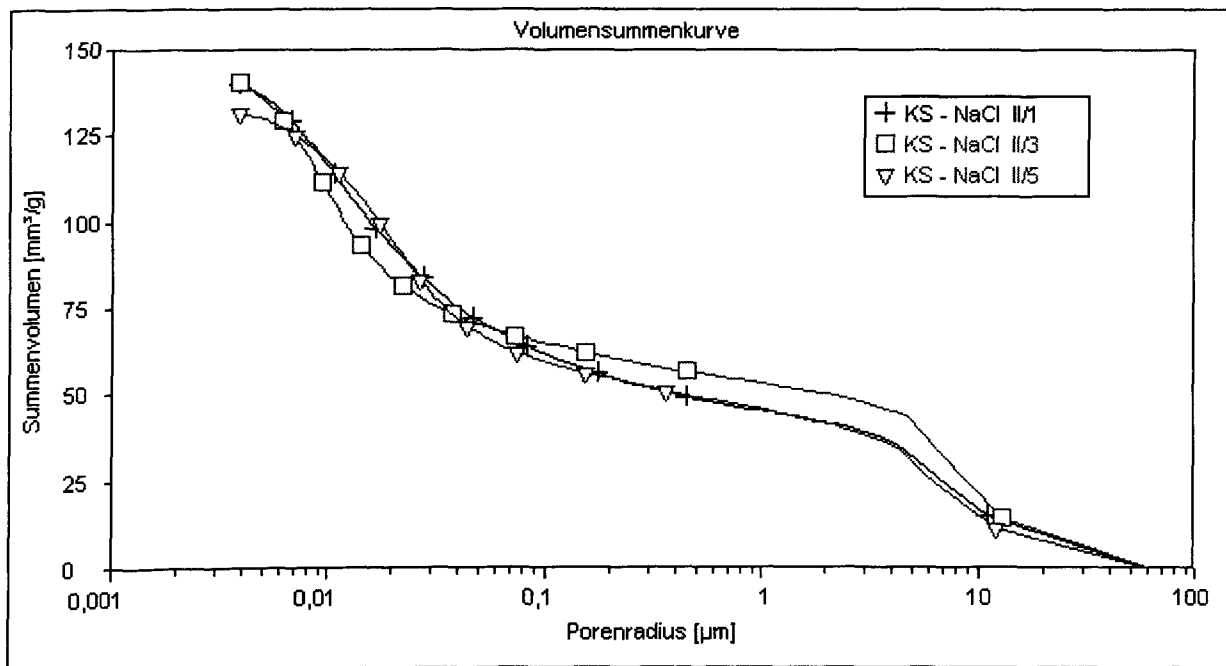
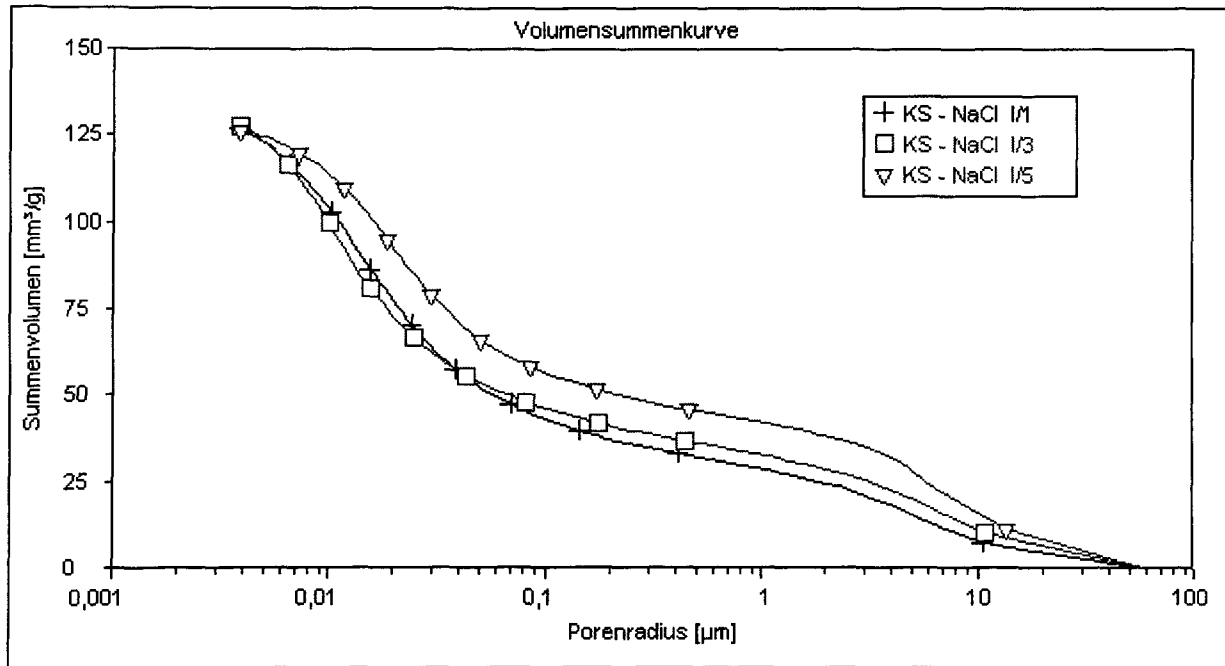
Es traten im Laborexperiment keine signifikanten Dehnungen auf. Die berechneten Kristallisationsdrücke, Vergleichsspannung und Dehnung betrug Null.

2.4.2.13.4 Veränderungen des Phasenbestandes

Im Kalksandstein konnte nach Beendigung des Versuchs röntgenographisch eine nahezu gleichförmige NaCl-Verteilung gefunden werden. Dies deutet darauf hin, dass diese Verteilung durch die Verdunstung des Porenwassers in den schon präparierten Teilproben entstanden ist und nicht auf eine Verdunstung des Porenwassers im eigentlichen Korrosionsversuch zurückzuführen ist. Im Simulationsexperiment konnte keine NaCl-Ausfällung beobachtet werden.

2.4.2.13.5 Veränderungen der Porosität und Porenstruktur

Die folgenden Abbildungen zeigen die mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität und Porenradienverteilung nach 300 Tagen Beaufschlagung.



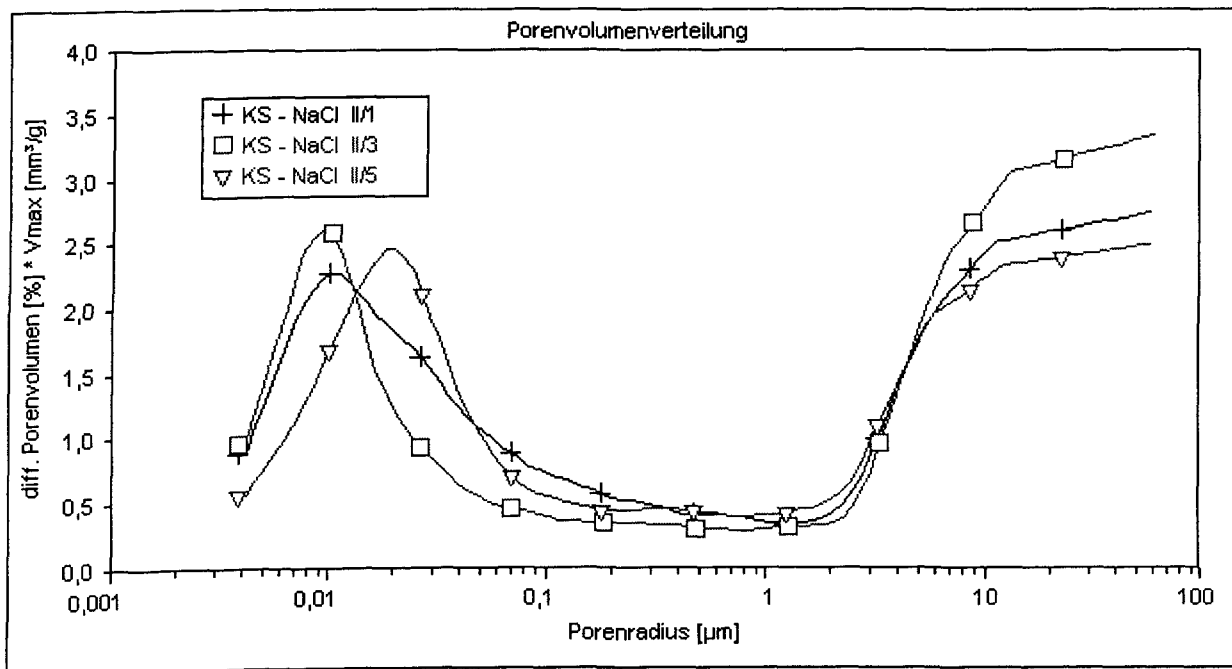
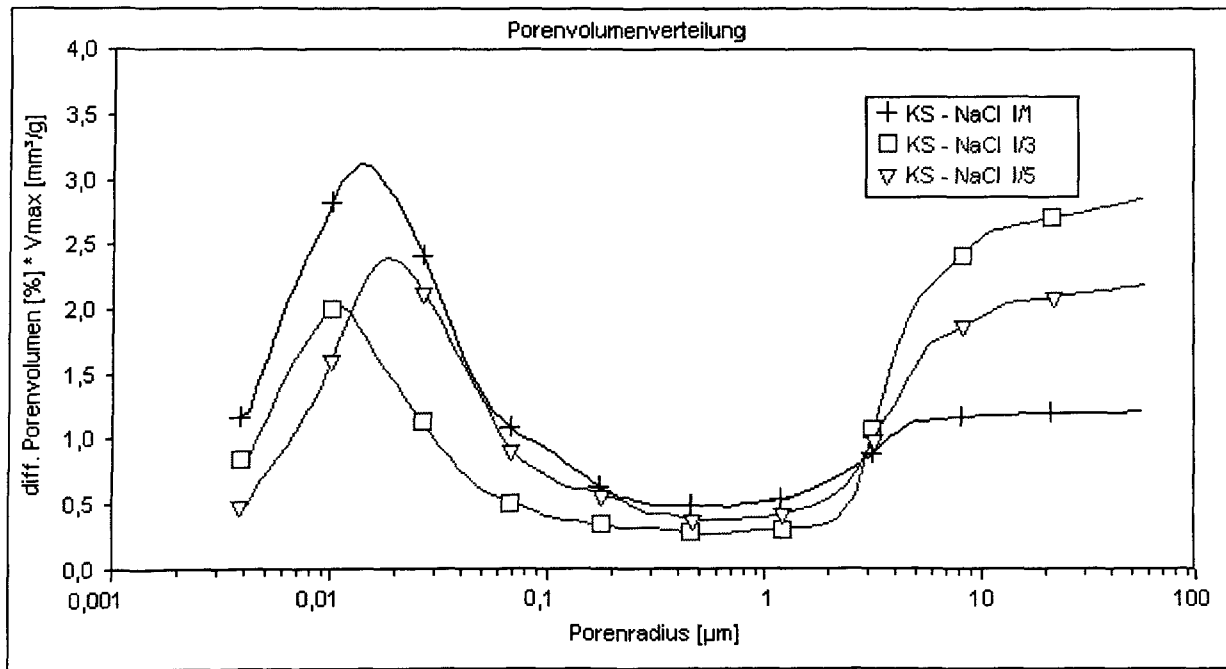


Abb. 61: Porenradienverteilung der Kalksandsteinproben nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Probenbezeichnung 1: 0-1 cm, 3: 2-3 cm und 5: 4-5 cm Abstand zur beaufschlagten Fläche.

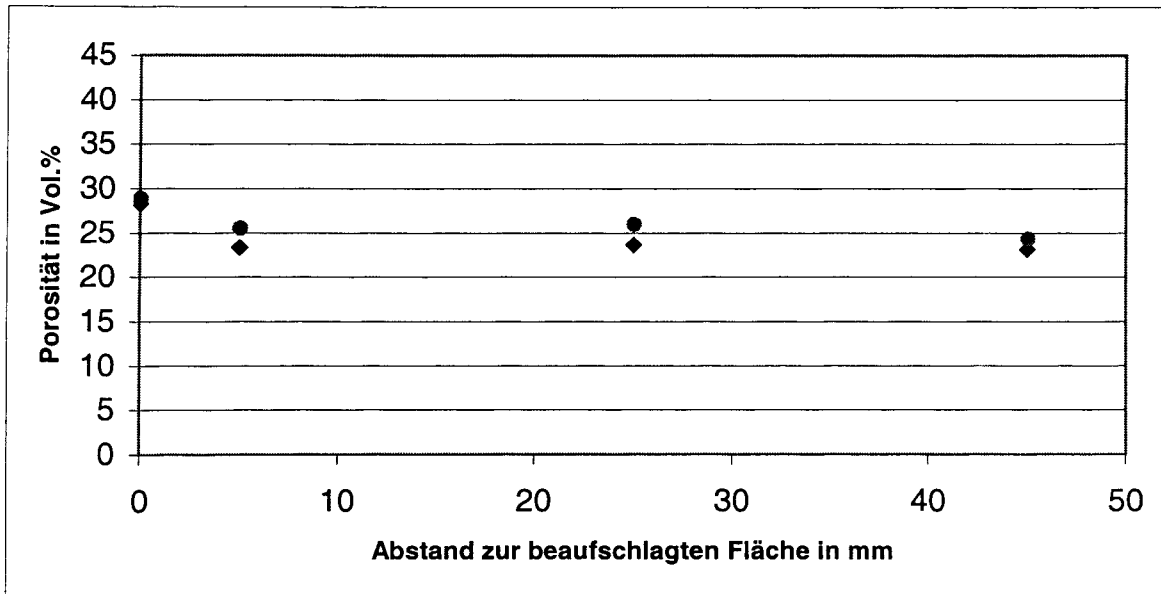


Abb. 62: Mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität der Kalksandsteinproben nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Eintrag bei Null mm: Porosität des unkorrodierten Materials.

2.4.2.13.6 Veränderungen der Festigkeit

Die folgende Abbildung zeigt die Spaltzugfestigkeit des Kalksandsteinmaterials nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung. Zum Vergleich ist auch die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials angegeben.

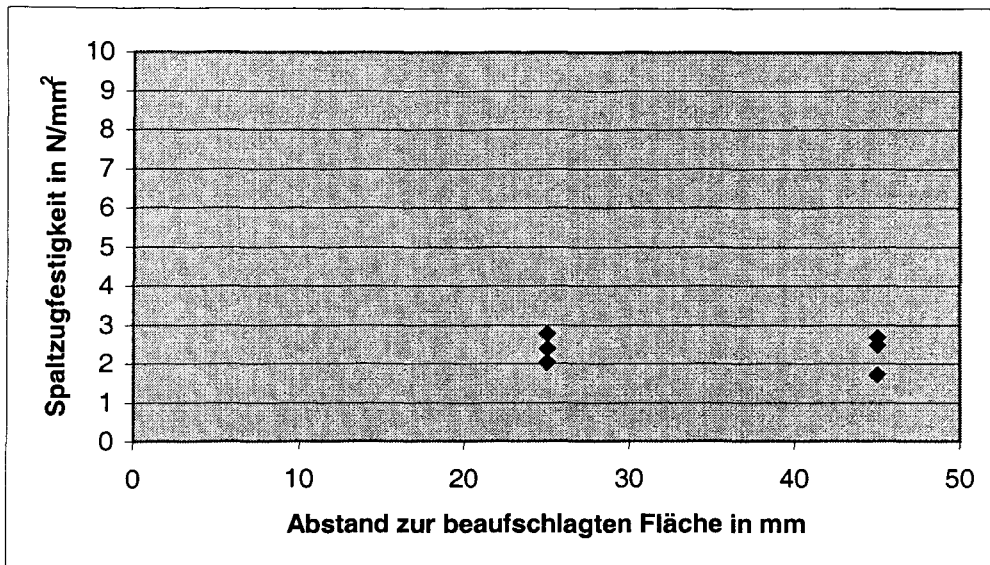


Abb. 63: Spaltzugfestigkeit der Kalksandsteinproben nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials betrug $2,8 \pm 0,4 \text{ N/mm}^2$.

2.4.2.14 Kalksandstein in Kontakt mit CaSO_4 -Lösung (Versuch 13)

2.4.2.14.1 Makroskopische Beobachtungen

Auf der Oberseite der Proben konnte die Bildung eines Kristallrasens beobachtet werden, der auf der Probe aufsaß.

2.4.2.14.2 Feuchtettransport

Die folgende Abbildung zeigt den Feuchtettransport durch die Proben während des Versuchs. In der rechnerischen Simulation wurde der beobachtete Feuchtettransport über einen konstanten Feuchtedurchgang von $784,3 \text{ mg/Tag}$ angenähert.

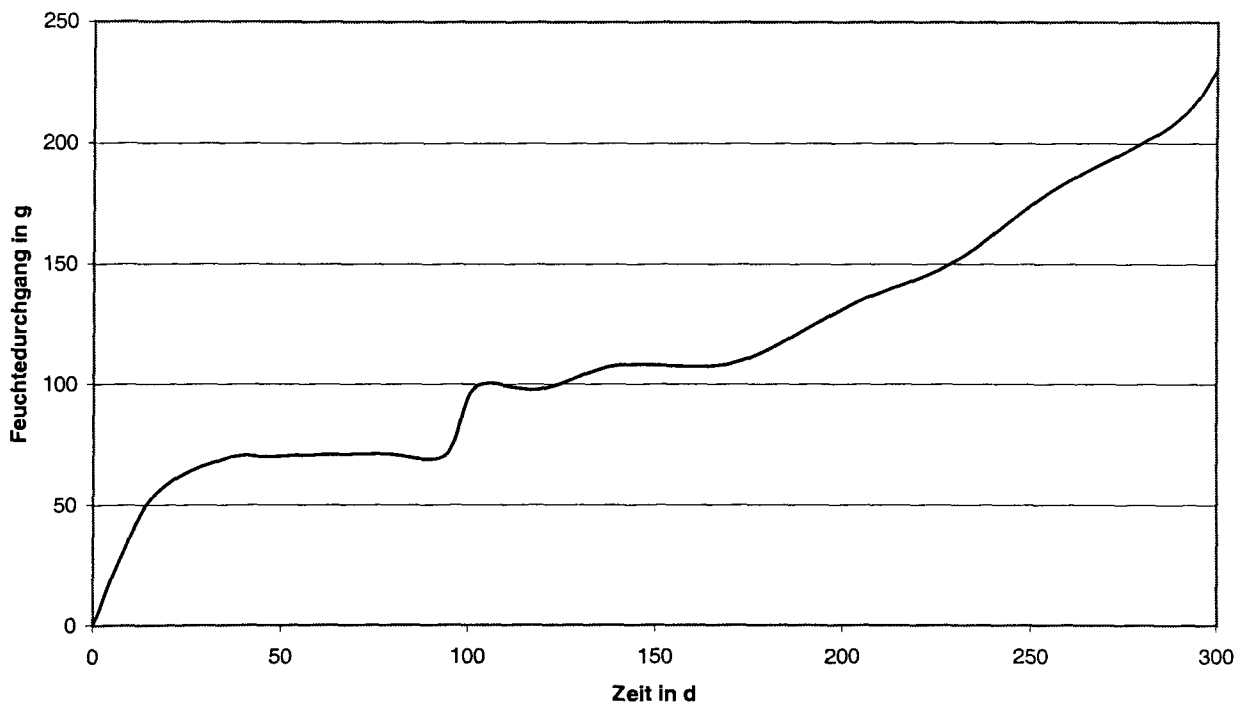


Abb. 64: Feuchtetransport durch den Kalksandstein in Kontakt mit der CaSO_4 -Lösung und einer relativen Luftfeuchte von 75 % r.F. an der Verdunstungsseite.

2.4.2.14.3 Dehnungen

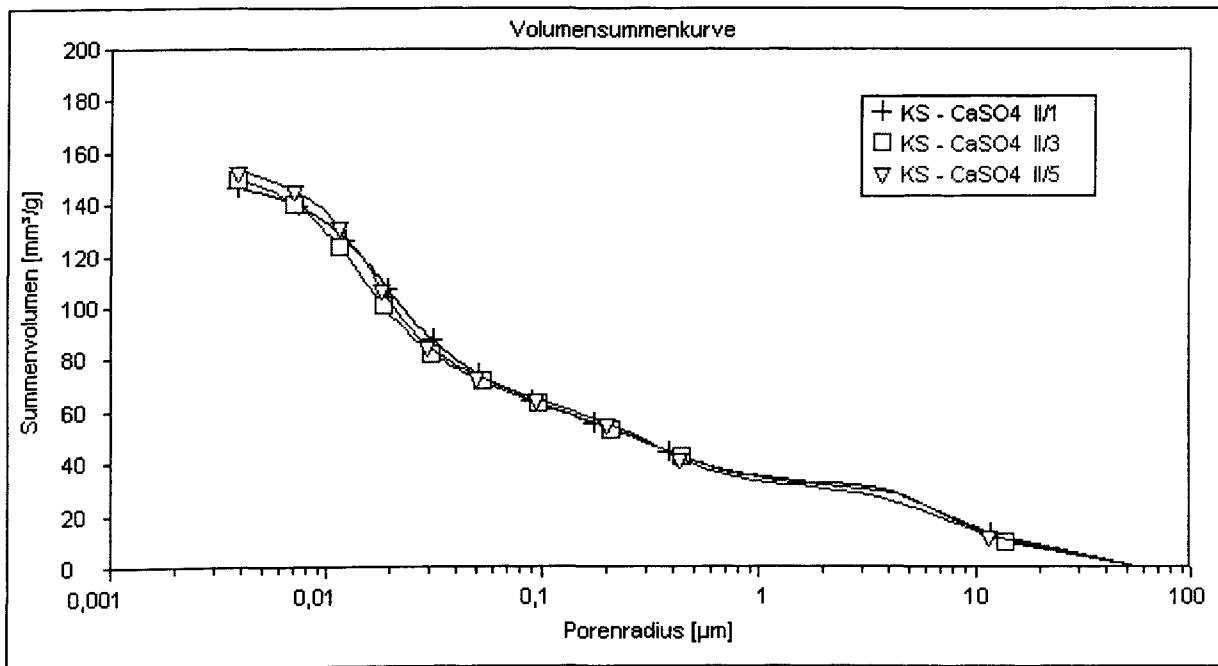
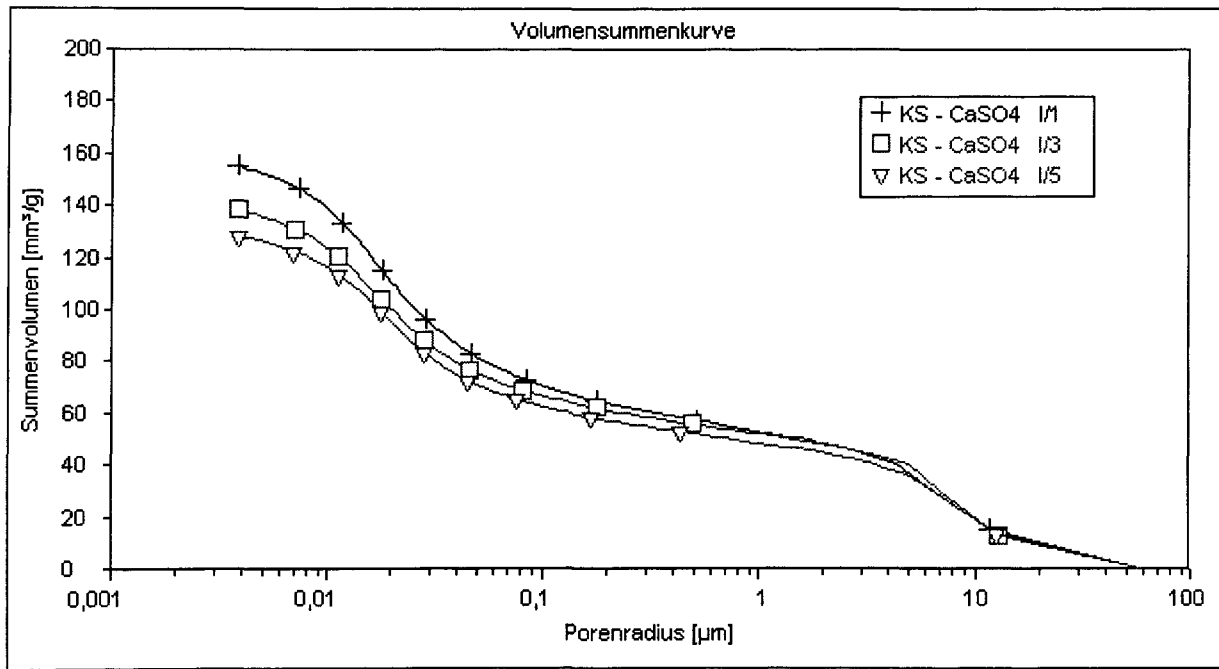
Es traten im Laborexperiment keine signifikanten Dehnungen auf. Die berechneten Kristallisationsdrücke, Vergleichsspannungen und Dehnungen betrugen Null.

2.4.2.14.4 Veränderungen des Phasenbestandes

Im Kalksandstein nach Beendigung des Versuchs röntgenographisch keine signifikante Bildung von Gips gefunden werden. In der Simulation wurde eine geringe Gipsausfällung im luftseitigen festen Ortselement mit 1 mm Breite berechnet. Ein Widerspruch zum Experiment liegt insofern nicht vor, da an der Oberfläche der Proben ein Kristallrasen beobachtet werden konnte.

2.4.2.14.5 Veränderungen der Porosität und Porenstruktur

Die folgenden Abbildungen zeigen die mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität und Porenradienverteilung nach 300 Tagen Beaufschlagung.



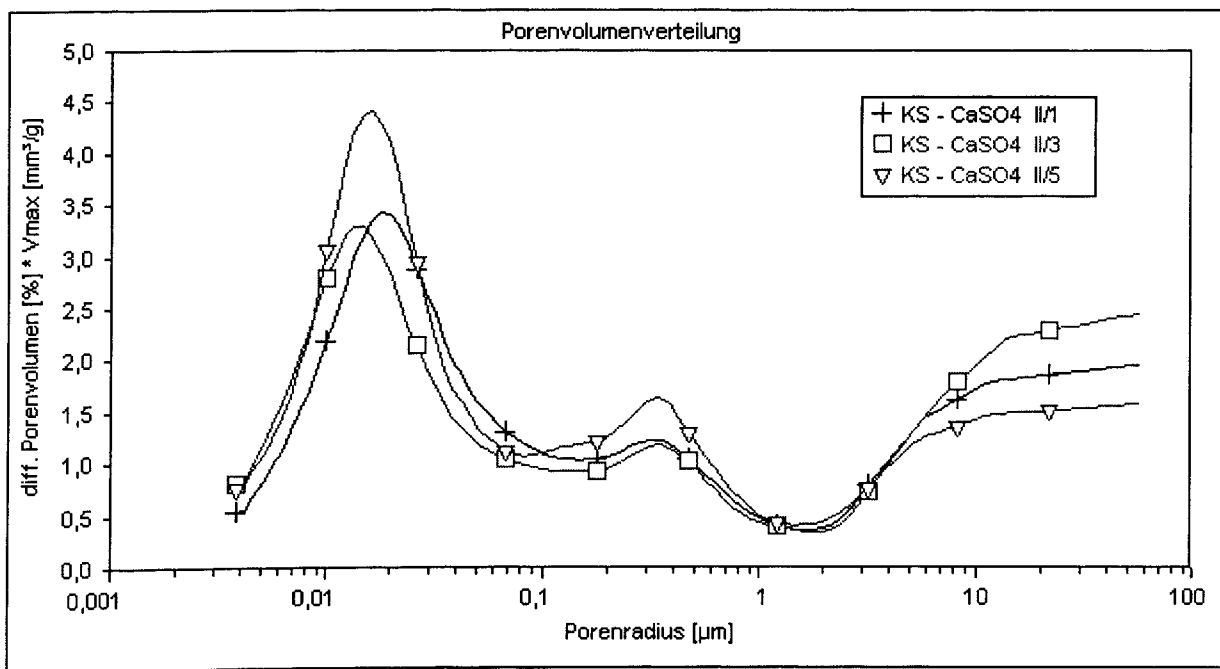
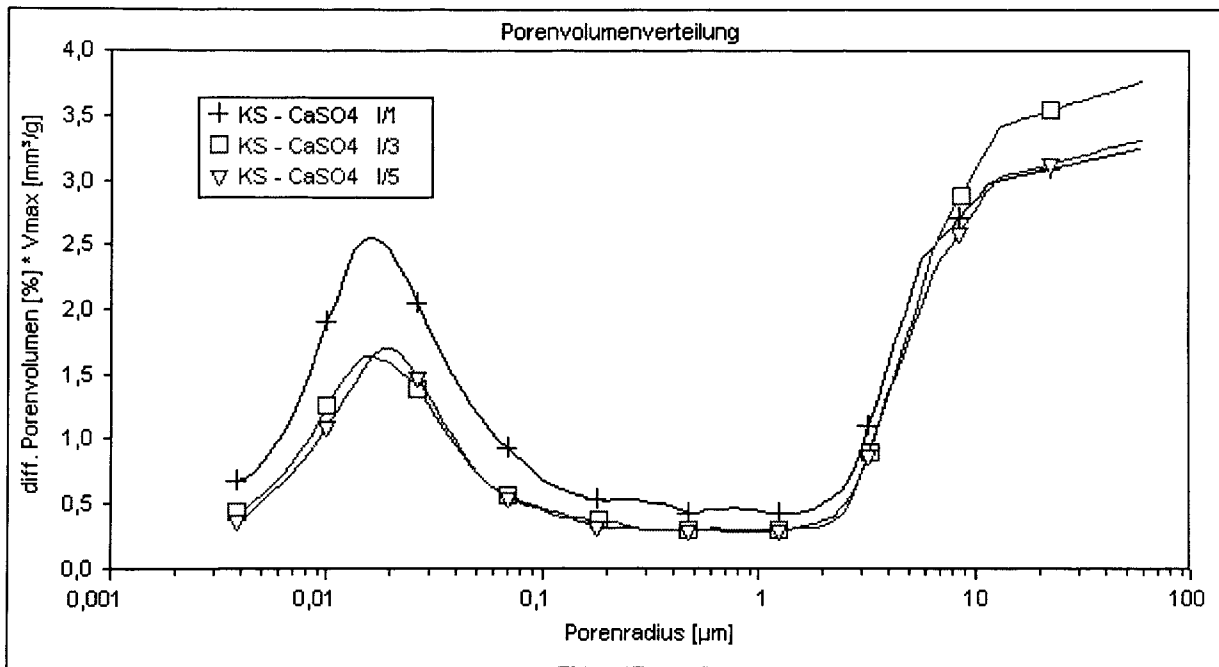


Abb. 65: Porenradienverteilung der Kalksandsteinproben nach 300 Tagen Beaufschlagung mit CaSO_4 -Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Probenbezeichnung 1: 0-1 cm, 3: 2-3 cm und 5: 4-5 cm Abstand zur beaufschlagten Fläche.

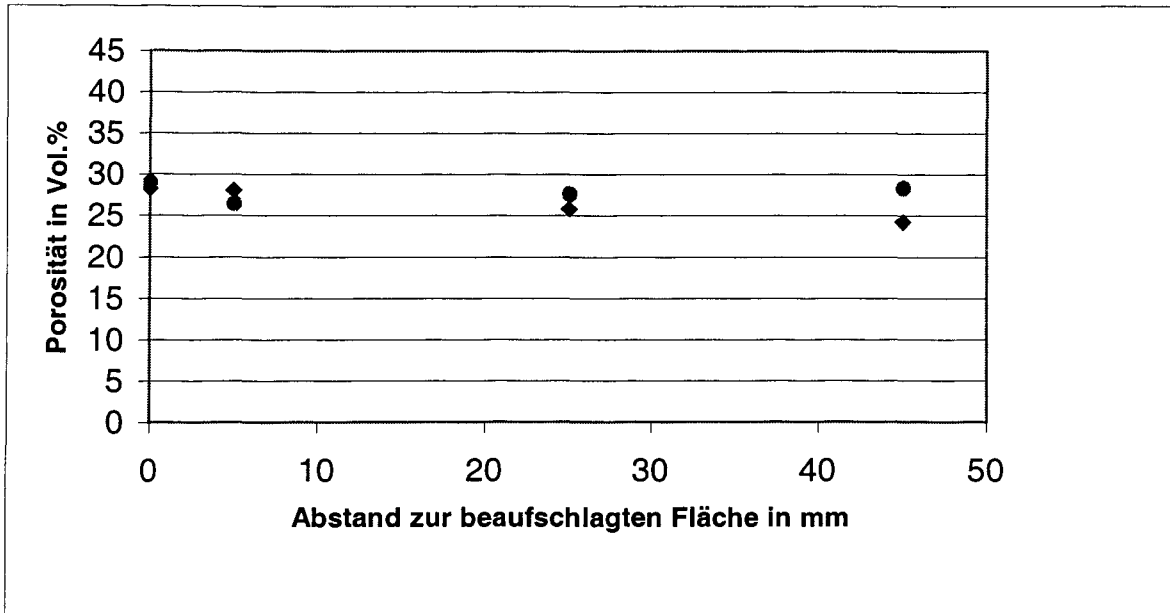


Abb. 66: Mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität der Kalksandsteinproben nach 300 Tagen Beaufschlagung mit CaSO_4 -Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Eintrag bei Null mm : Porosität des unkorrodierten Materials.

2.4.2.14.6 Veränderungen der Festigkeit

Die folgende Abbildung zeigt die Spaltzugfestigkeit des Kalksandsteinmaterials nach 300 Tagen Beaufschlagung mit CaSO_4 -Lösung. Zum Vergleich ist auch die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials angegeben.

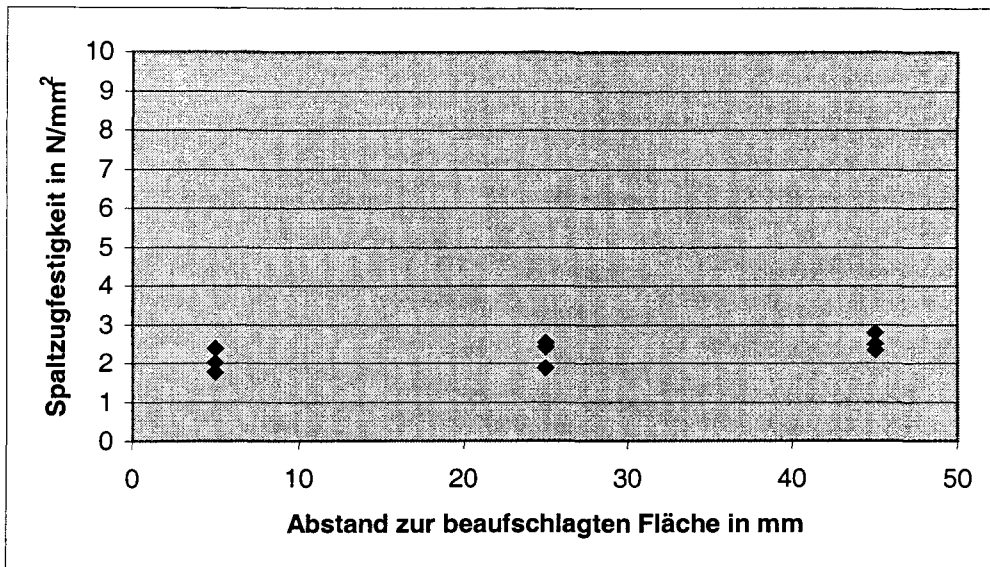


Abb. 67: Spaltzugfestigkeit der Kalksandsteinproben nach 300 Tagen Beaufschlagung mit CaSO_4 -Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials betrug $2,8 \pm 0,4 \text{ N/mm}^2$.

2.4.2.15 Kalkstein in Kontakt mit NaCl- Lösung (Versuch 14)

2.4.2.15.1 Makroskopische Beobachtungen

Auf der Oberseite der Proben konnte die Bildung eines Kristallrasens beobachtet werden, der auf der Probe aufsaß.

2.4.2.15.2 Feuchtetransport

Die folgende Abbildung zeigt den Feuchtetransport durch die Proben während des Versuchs. In der rechnerischen Simulation wurde der beobachtete Feuchtetransport über einen konstanten Feuchtedurchgang von $232,82 \text{ mg/Tag}$ angenähert.

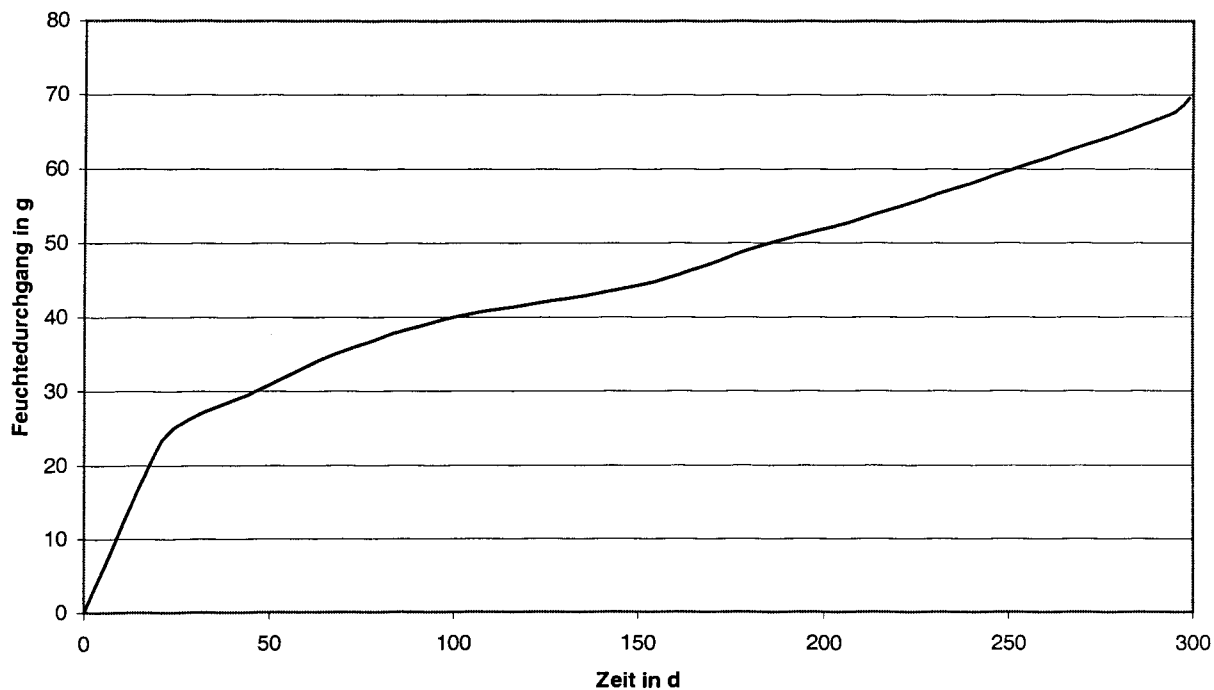


Abb. 68: Feuchtettransport durch den Kalkstein in Kontakt mit der NaCl-Lösung und einer relativen Luftfeuchte von 75 % r.F. an der Verdunstungsseite.

2.4.2.15.3 Dehnungen

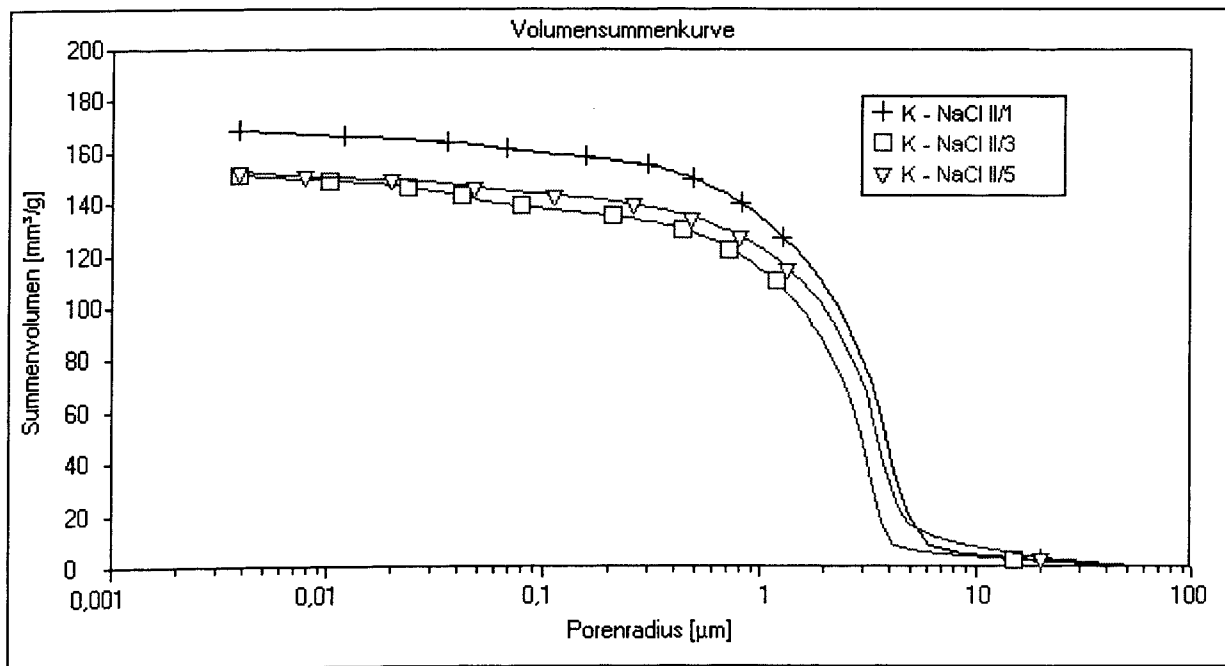
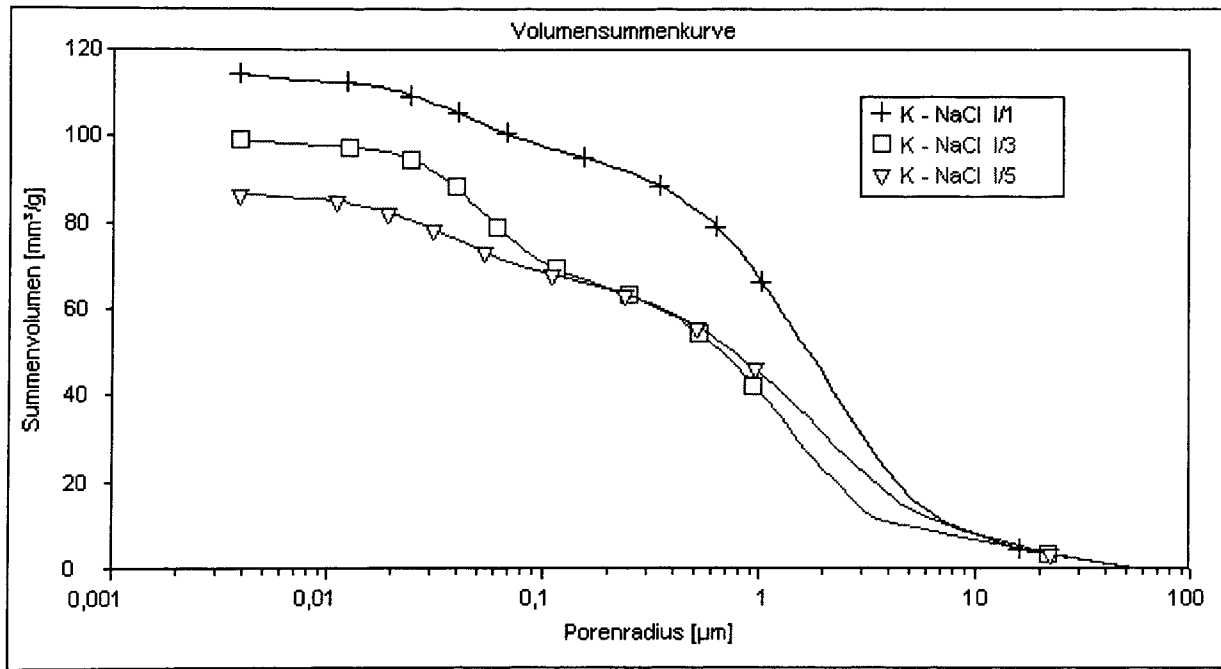
Es traten im Laborexperiment keine signifikanten Dehnungen auf. Die berechneten Kristallisationsdrücke, Vergleichsspannungen und Dehnungen betrugen Null.

2.4.2.15.4 Veränderungen des Phasenbestandes

Im Kalkstein konnte nach Beendigung des Versuchs röntgenographisch eine nahezu gleichförmige NaCl-Verteilung gefunden werden. Dies deutet darauf hin, dass diese Verteilung durch die Verdunstung des Porenwassers in den schon präparierten Teilproben entstanden ist und nicht auf eine Verdunstung des Porenwassers im eigentlichen Korrosionsversuch zurückzuführen ist. Im Simulationsexperiment konnte keine NaCl-Ausfällung beobachtet werden.

2.4.2.15.5 Veränderungen der Porosität und Porenstruktur

Die folgenden Abbildungen zeigen die mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität und Porenradienverteilung nach 300 Tagen Beaufschlagung. Das völlig unterschiedliche Aussehen der jeweiligen Doppelanalysen ist mit Sicherheit auf eine Inhomogenität dieses Natursteins zurückzuführen und nicht auf einen korrosiven Effekt.



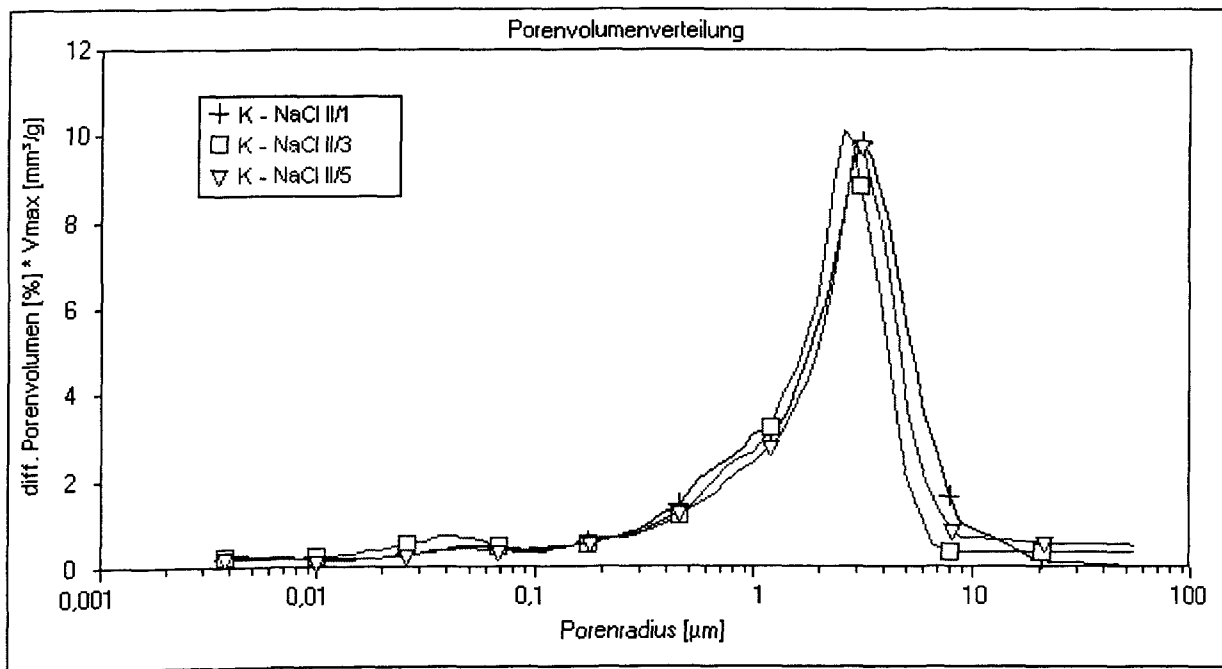
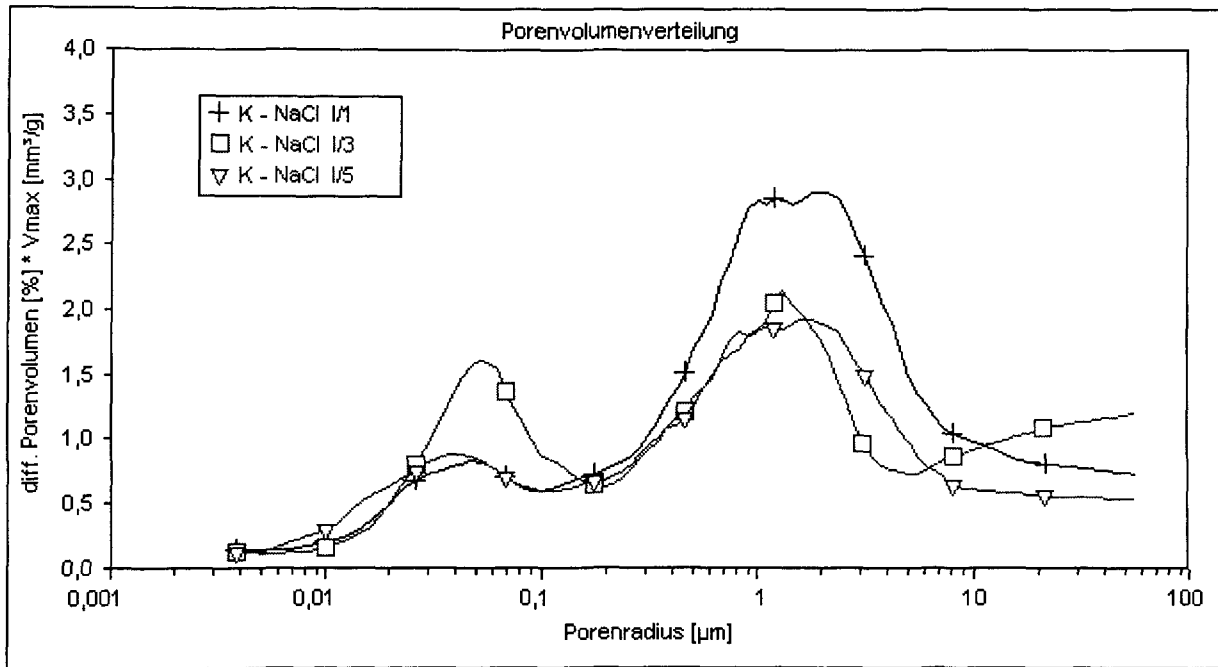


Abb. 69: Porenradienverteilung der Kalksteinproben nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Probenbezeichnung 1: 0-1 cm, 3: 2-3 cm und 5: 4-5 cm Abstand zur beaufschlagten Fläche.

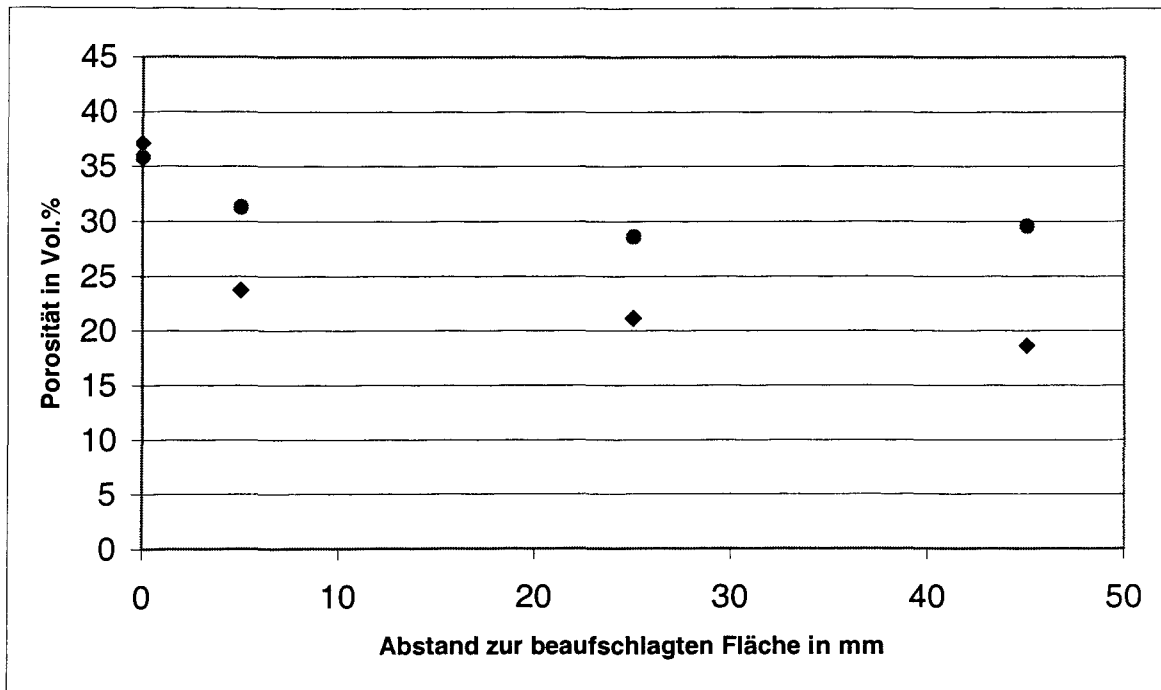


Abb. 70: Mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität der Kalksteinproben nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Eintrag bei Null mm: Porosität des unkorrodierten Materials.

2.4.2.15.6 Veränderungen der Festigkeit

Die folgende Abbildung zeigt die Spaltzugfestigkeit des Kalksteinmaterials nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung. Zum Vergleich ist auch die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials angegeben.

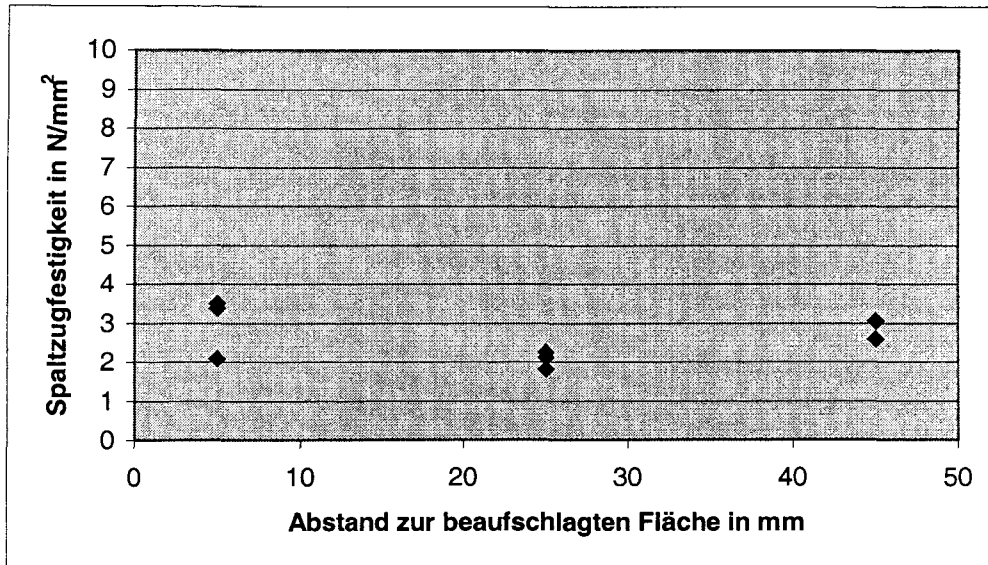


Abb. 71: Spaltzugfestigkeit der Kalksteinproben nach 300 Tagen Beaufschlagung mit NaCl-Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials betrug $2,8 \pm 0,3 \text{ N/mm}^2$.

2.4.2.16 Kalkstein in Kontakt mit CaSO_4 -Lösung (Versuch 12)

2.4.2.16.1 Makroskopische Beobachtungen

Auf der Oberseite der Proben konnte die Bildung eines Kristallrasens beobachtet werden, der auf der Probe aufsaß.

2.4.2.16.2 Feuchtetransport

Die folgende Abbildung zeigt den Feuchtetransport durch die Proben während des Versuchs. In der rechnerischen Simulation wurde der beobachtete Feuchtetransport über einen konstanten Feuchtedurchgang von $564,4 \text{ mg/Tag}$ angenähert.

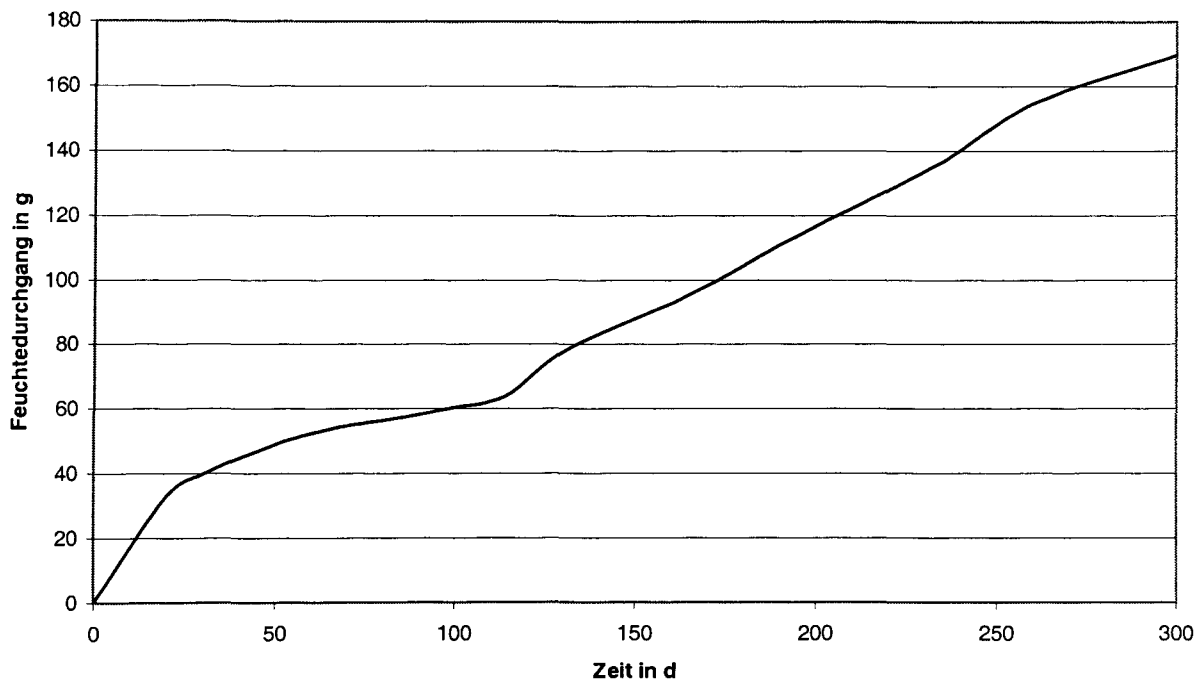


Abb. 72: Feuchtettransport durch den Kalkstein in Kontakt mit der CaSO_4 -Lösung und einer relativen Luftfeuchte von 75 % r.F. an der Verdunstungsseite.

2.4.2.16.3 Dehnungen

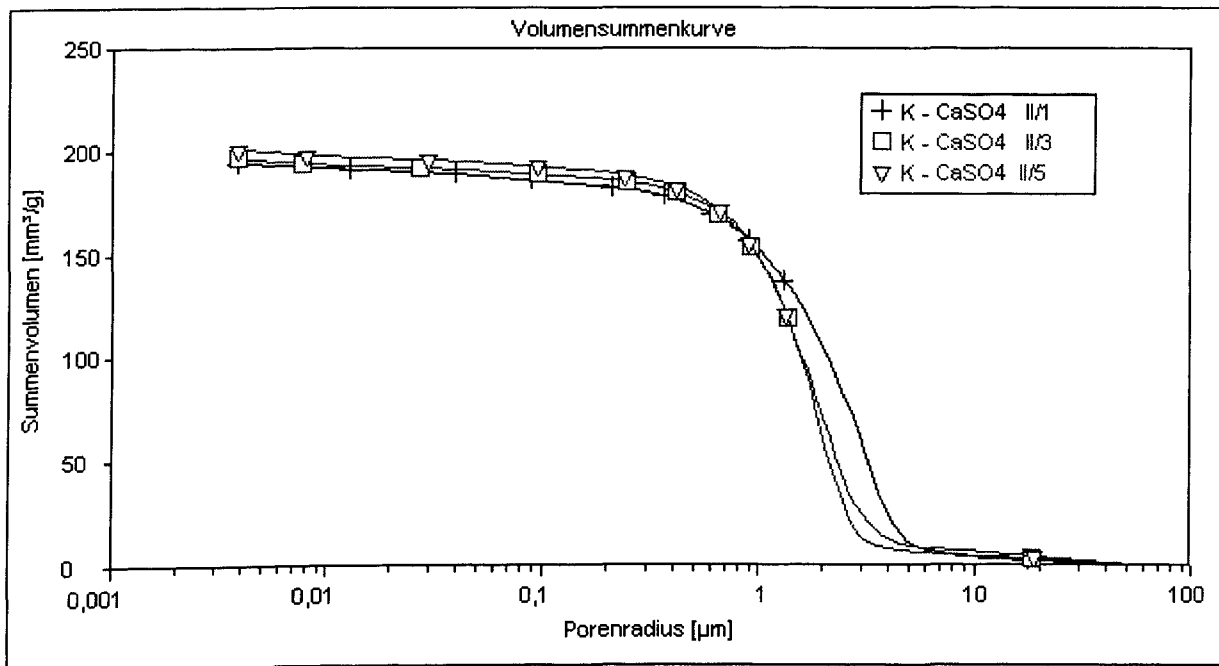
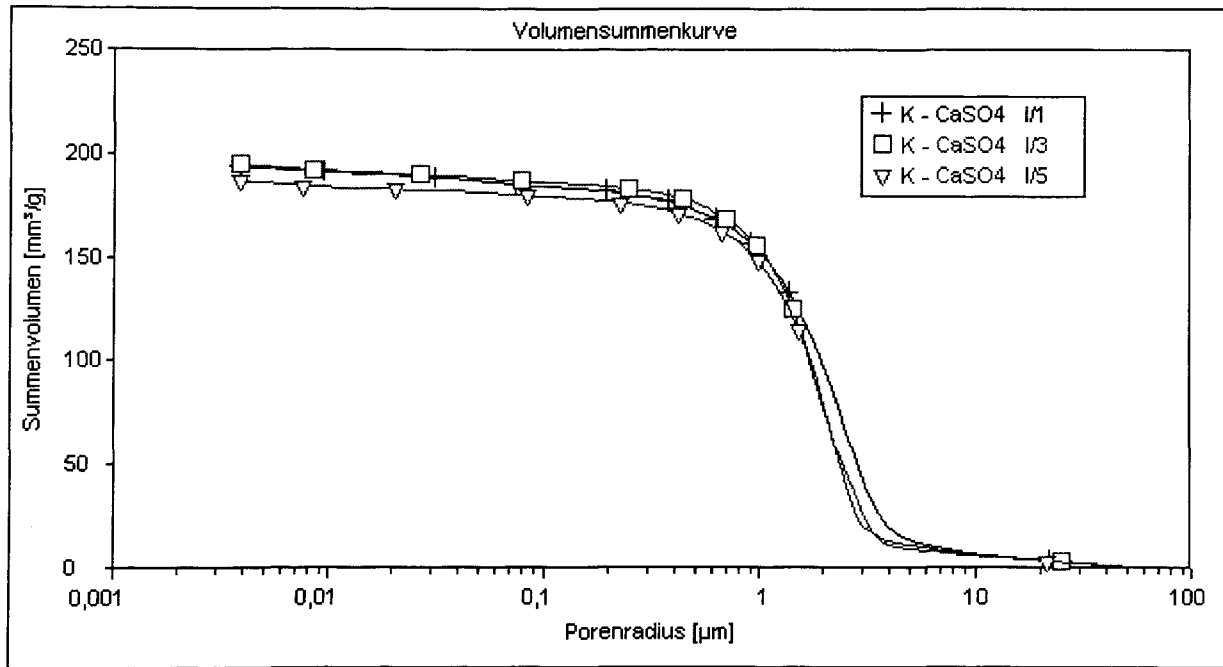
Es traten im Laborexperiment keine signifikanten Dehnungen auf. Die berechneten Kristallisationsdrücke, Vergleichsspannungen und Dehnungen betrugen Null.

2.4.2.16.4 Veränderungen des Phasenbestandes

Im Kalkstein konnte nach Beendigung des Versuchs röntgenographisch keine signifikante Bildung von Gips gefunden werden. Auch in der Simulation wurde keine Gipsausfällung berechnet.

2.4.2.16.5 Veränderungen der Porosität und Porenstruktur

Die folgenden Abbildungen zeigen die mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität und Porenradienverteilung nach 300 Tagen Beaufschlagung.



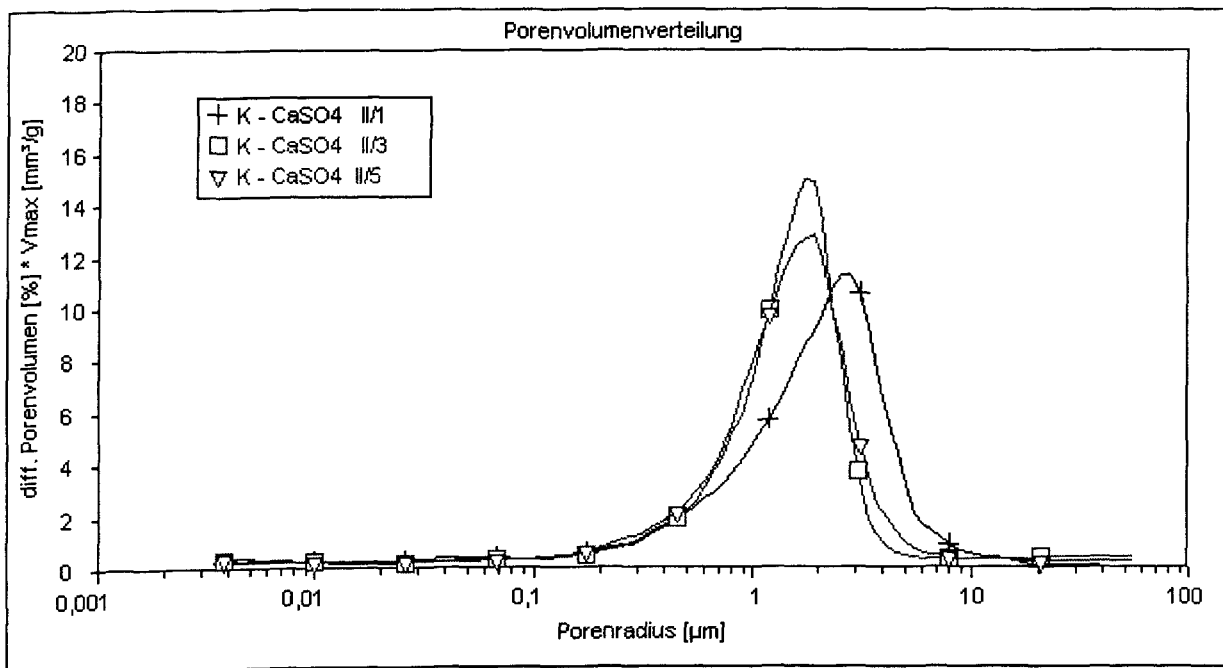
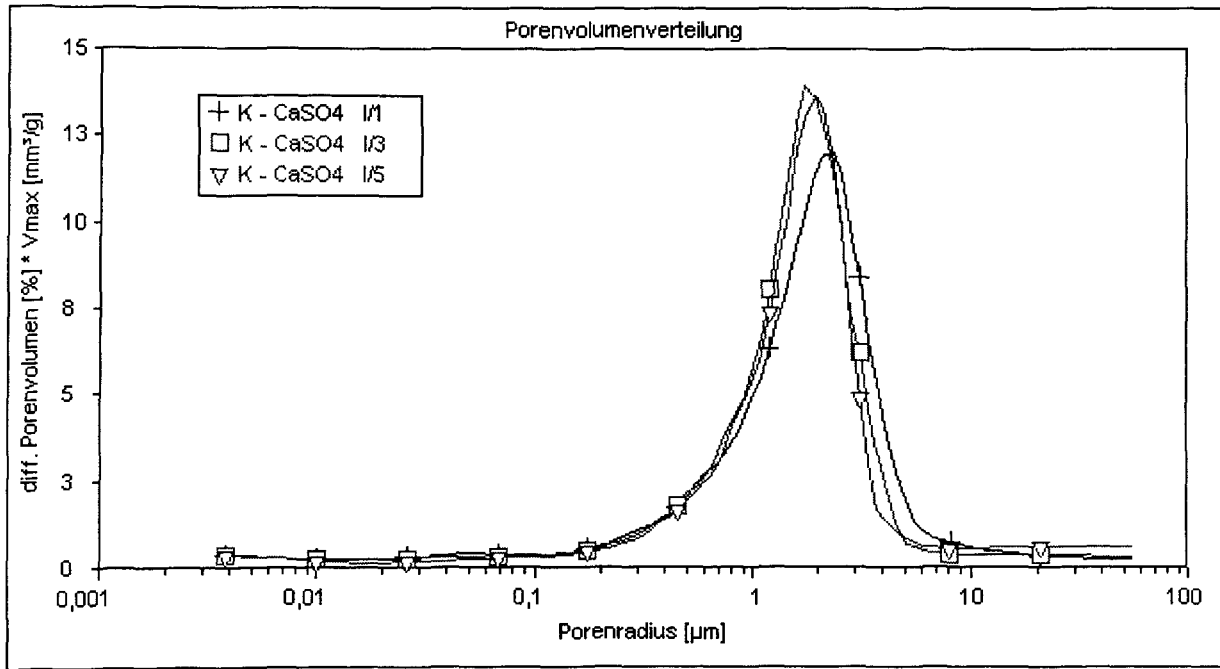


Abb. 73: Porenradienverteilung der Kalksteinproben nach 300 Tagen Beaufschlagung mit CaSO_4 -Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Probenbezeichnung 1: 0-1 cm, 3: 2-3 cm und 5: 4-5 cm Abstand zur beaufschlagten Fläche.

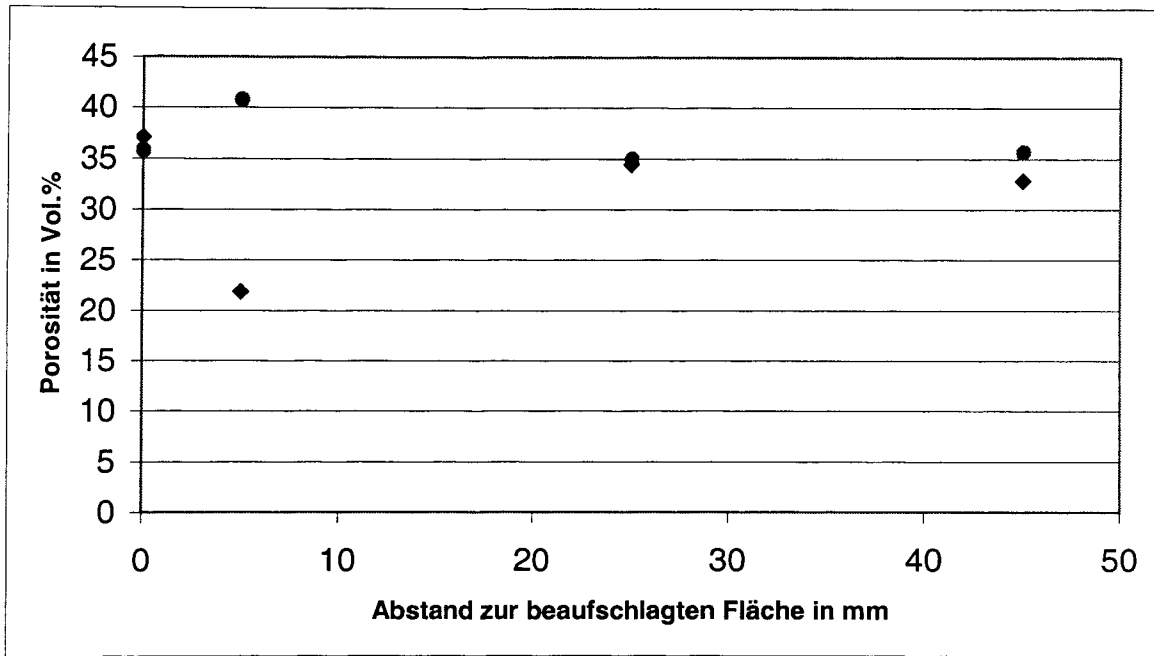


Abb. 74: Mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbare Porosität der Kalksteinproben nach 300 Tagen Beaufschlagung mit CaSO_4 -Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Eintrag bei Null mm: Porosität des unkorrodierten Materials.

2.4.2.16.6 Veränderungen der Festigkeit

Die folgende Abbildung zeigt die Spaltzugfestigkeit des Kalksteinmaterials nach 300 Tagen Beaufschlagung mit CaSO_4 -Lösung. Zum Vergleich ist auch die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials angegeben.

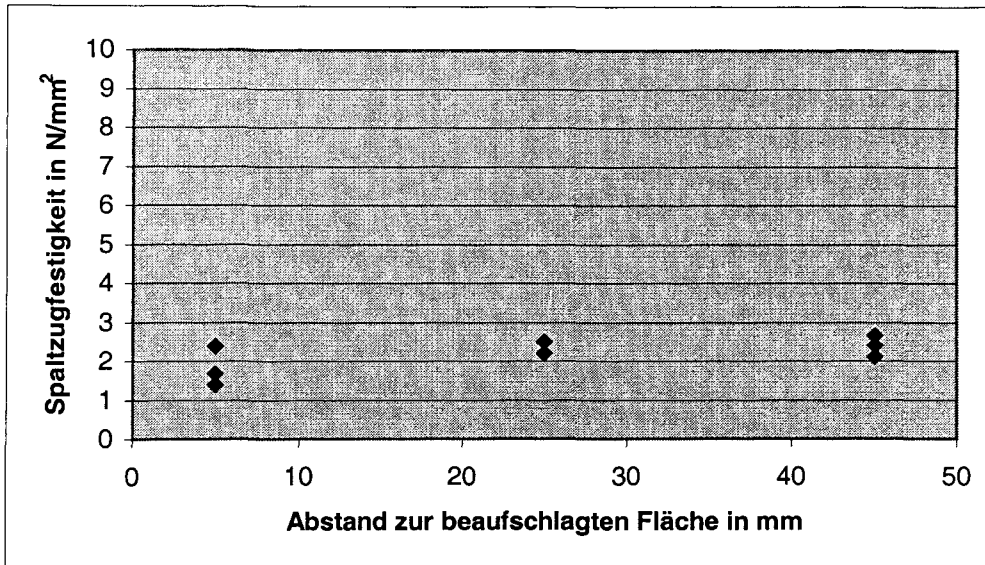


Abb. 75: Spaltzugfestigkeit der Kalksteinproben nach 300 Tagen Beaufschlagung mit CaSO_4 -Lösung als Funktion des Abstandes zur beaufschlagten Fläche. Die Spaltzugfestigkeit des unkorrodierten Materials betrug $2,8 \pm 0,3 \text{ N/mm}^2$.

2.4.3 Diskussion der Ergebnisse der Kristallisationsversuche und deren Simulation

Veränderungen des Phasenbestandes der Proben

Die Veränderungen des Phasenbestandes der Proben wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Dabei haben wir uns i.w. auf qualitative Analysen beschränkt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Der anfänglich in allen Mörtelproben vorhandene Ettringit wird mit der Zeit mehr oder weniger abgebaut. Lediglich bei Einlagerung in die Natriumsulfatlösung war in den beiden Mörteln PZ04 und PZ06 eine Ettringitneubildung am Kontakt zur Lösung sicher nachweisbar. Diese Ettringitneubildung ist auf den Bereich des ersten Zentimeters ab dem Kontakt zur Lösung beschränkt. Widersprüche zwischen Experiment und Simulationsberechnung treten hier nicht auf.

Bei Einlagerung in Natriumchloridlösung bildete sich in den Zementmörteln PZ04 und PZ06 ausgehend vom Kontakt zur Lösung Friedelsches Salz. In den Zementmörteln mit HS-Zement konnte keine Bildung von Friedelschem Salz röntgenographisch nachgewiesen werden. In der Simulationsberechnung wurden in allen Mörteln erhebliche Mengen an Friedelschem Salz neu gebildet, auch in den Mörteln mit HS-Zement. Diese Neubildung fand auch statt, wenn die eisenanaloge Phase zum Friedelschen Salz vom zugrundeliegenden Satz chemischer Spezies ausgeschlossen wurde, eine Bildung dieser Spezies also komplett unterbunden wurde. Das gesamte reaktionsfähige Aluminium wurde in das neu gebildete Friedelsche Salz eingebaut. Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, das zumindest in Baustoffen mit Portland-HS-Zementen in der Realität nicht alles vorhandene Aluminium zur Bildung von Friedelschem Salz zur Verfügung steht.

Im Ziegel, Kalksandstein und Kalkstein konnte nach Durchströmung mit CaSO_4 -Lösung kein Gips nachgewiesen werden. Bei Durchströmung mit NaCl -Lösung konnte anschließend NaCl beobachtet werden, allerdings nahezu gleichmäßig über die Probentiefe verteilt. Dies deutet darauf hin, dass es sich hierbei um Ausfällungen aus der Porenlösung beim Mahlen und dadurch bedingten Trocknen der Pulver für die röntgenographische Phasenanalyse handelt. In all diesen Proben bildet sich bei Einlagerung in NaCl - bzw. CaSO_4 -Lösung Kristalle an der luftseitigen Oberfläche. Dies

bedeutet, dass die Verdunstungsfläche nicht im Probeninneren lag sondern zumindest zeitweilig an der Probenoberfläche. Der Effekt einer Kristallisation auf der Oberfläche bei Lösungsnachschub von unten kann von Transreac nicht simuliert werden. Dies bedeutet, dass diese Versuche letztlich nicht für eine Überprüfung des ergänzten Programms tauglich sind, da die genaue Menge ausgefallenes Salz in den Poren der Materialien nicht bekannt ist. Die Röntgenphasenanalysen sprechen sogar dafür, dass während der Korrosionsversuche in den Poren überhaupt kein Salz ausgefallen ist. Die Simulation ergab nur im Falle des Ziegels und des Kalksandsteins im letzten mm der Luftseite eine geringe Ausfällung von Gips. Da die experimentell zu beobachtende Bildung eines Kristallrasens sich letztlich in der Grenzfläche zwischen Feststoff und Luft abspielt und nicht im tieferliegenden Porenraum der Proben ist ein Vergleich zwischen Experiment und Simulation nicht möglich. Die Experimente hätten so gestaltet werden müssen, dass die Verdunstungsfläche im Probeninnern hätte liegen müssen (kein kontinuierlicher Feuchtetransport von unten, sondern Austrocknung und Wiederbefeuchtung). Leider ist dieser entscheidende Nachteil des Versuchsaufbaus für die Überprüfung des Simulationsprogramms erst nach dem Ende der Versuche erkannt worden.

Treibdehnungen und Kristallisationsdrücke

Die Natriumsulfatbeaufschlagung führte bei den Zementmörteln PZ06 und PZ04 zu erheblichen Treibdehnungen im unteren Bereich der Proben (der Beaufschlagungsseite). Wie zu erwarten, waren die Dehnungen im Falle des Mörtels PZ06 mit Abstand am größten. Der Zementmörtel HS06 zeigte nur direkt am Kontakt zur Lösung eine geringe Dehnung. Im Falle des Mörtels HS04 konnten keine Dehnungen sicher nachgewiesen werden.

Die Simulation konnte das Entstehen einer Treibdehnung im Falle der Mörtelproben im Kontakt mit Natriumsulfatlösung im Vergleich mit dem Experiment gut wiedergeben, auch wenn es beim Absolutwert der Dehnung und der Tiefenwirkung der Dehnung Abweichungen zwischen Experiment und Simulation gab. In keinem Fall reichten die Vergleichsspannungen durch einen Kristallisationsdruck aufgrund einer Übersättigung der Porenlösung (Gl. 1) zum Einsetzen einer Treibrissbildung aus, auch wenn teilweise recht hohe Werte erreicht wurden. Immer war jedoch der Kristallisationsdruck auf der Basis der Gleichung von Everett (Gl. 3) entscheidend für eine ausreichend hohe Vergleichsspannung.

Bei allen anderen Versuchen konnten experimentell keine signifikanten Treibdehnungen festgestellt werden. Im Falle der Zementmörtel PZ04 und HS04 konnte bei Beaufschlagung mit NaCl-Lösung an der Verdunstungsseite eine schwache aber deutliche Kontraktion beobachtet werden. Eine Erklärung dafür kann z.Zt. nicht gegeben werden.

In allen Simulationsberechnungen mit Mörtel im Kontakt mit NaCl-Lösung wurde das Einsetzen eines Treibprozesses berechnet. Dies steht im Widerspruch sowohl zu den experimentellen Ergebnissen als auch den Erfahrungen am Bauwerk. Als Ursache kommen zwei Punkte in Frage. Zunächst könnte die Oberflächenspannung des Friedelschen Salzes in Wirklichkeit sehr viel kleiner sein als 1,764 N/m, die in den Berechnungen angesetzt wurden. Diese Oberflächenspannung wurde gleich der des Ettringits gesetzt. Die andere Ursache könnte darin liegen, dass das Friedelsche Salz bei seiner Neubildung i.w. den Platz der AFm-Phase(n) einnimmt, aus denen es gebildet wird. Da das molare Volumen des Friedelschen Salzes z.B. geringer ist, als das molare Volumen des Monosulfats würde dabei keine Dehnung entstehen. Die berechneten Vergleichsspannungen bei der Neubildung von Friedelschem Salz sind so groß, dass auch mit einer erheblich kleineren Oberflächenspannung des Friedelschen Salzes noch immer eine Treibrissbildung prognostiziert würde. Es spricht deshalb einiges dafür, dass das Friedelsche Salz bei seiner Neubildung lediglich den Platz seiner Reaktionsedukte einnimmt. Die Kristallstrukturen sind sehr ähnlich, so dass dieser Prozess möglich sein sollte. Auch die Vergrößerung der Porosität am Kontakt zur Lösung bei Ein-

lagerung des Mörtels PZ06 in die NaCl-Lösung ohne gleichzeitiges Auftreten von Dehnungen stützt diese These (s.u.).

Spaltzugfestigkeiten

Signifikante Veränderungen der Spaltzugfestigkeiten waren bei einer Ortsauflösung von 10 mm bei keinem Versuch zu erkennen. Eine entsprechende erhebliche Veränderung des Gefüges trat offensichtlich bei keinem der Versuche auf.

Veränderungen der Porosität und Porenradienverteilungen

Die meisten Proben zeigten auch keine signifikanten Veränderungen der mit dem Quecksilberdruckporosimeter messbaren Porosität. Lediglich im Falle des Mörtels PZ06 bei Beaufschlagung mit NaCl-Lösung konnte am Kontakt eine leicht erhöhte Porosität festgestellt werden und im Falle der Beaufschlagung des Kalksandsteins mit NaCl-Lösung eine insgesamt etwas niedrigere Porosität.

Der Zementmörtel PZ06 zeigte nach Beaufschlagung mit Na_2SO_4 -Lösung eine erhöhte Porosität um 0,5 Mikrometer im Bereich des Kontaktes zur Lösung. Gleichzeitig konnte eine erniedrigte Porosität um 0,05 Mikrometer beobachtet werden. Diese Veränderungen können eventuell auf die Ettringitneubildung zurückgeführt werden. Im Falle des Mörtels PZ04 waren keine deutlich erkennbaren systematischen Veränderungen erkennbar.

Bei Einlagerung in Na_2SO_4 -Lösung zeigte die Probe HS06 in der Nähe zum Kontakt zur Lösung zwischen 0,1 und 1 Mikrometer eine erhöhte Porosität, dagegen fiel das Maximum bei 0,02 Mikrometer deutlich niedriger aus. Ganz analoge Beobachtungen konnten bei der Probe HS04 gemacht werden, wobei die Erniedrigung des Maximums bei 0,02 Mikrometer weniger stark deutlich ausfiel wie bei dem Mörtel HS06. Eine Erklärung dafür kann nicht gegeben werden.

Die Probe PZ06 zeigte bei Beaufschlagung mit NaCl-Lösung am Kontakt die Neubildung einer Porosität um 0,8 Mikrometer sowie die Verschiebung eines Peaks bei 0,1 Mikrometer hin zu größeren Porenradien. Die entsprechende Probe mit niedrigerem Wasserzementwert PZ04 zeigte eine Reduzierung des Porositätsmaximums um 0,01 Mikrometer auf der Lösungsseite. Auf der Verdunstungsseite konnte bei 0,03 Mikrometer ein neues Maximum beobachtet werden und das ursprünglich vorhanden Maximum bei 0,3 Mikrometer verschwindet. Diese Veränderungen können zur Zeit nicht schlüssig erklärt werden, vor allem da auch in den Mörteln mit HS-Zement ohne Neubildung von Friedelschem Salz starke Veränderungen beobachtet werden konnten. Im Falle des Zementmörtels HS06 im Kontakt mit NaCl-Lösung zeigte die Probe aus 0-1 cm Entfernung von der beaufschlagten Fläche bei 0,3 Mikrometer einen Peak der in der übrigen Probe nicht enthalten war und gleichzeitig bei 0,02 Mikrometer eine deutlich geringere Porosität als im übrigen Probenbereich. Eine analoge Beobachtung konnte auch bei der Probe HS04 gemacht werden. Eine Erklärung dafür kann nicht gegeben werden.

Im Falle der zementgebundenen Probekörper hat es sich als sehr nachteilig herausgestellt, dass kein Referenzversuch mit Wasser gefahren wurde. Eventuell lassen sich viele der o.g. Beobachtungen auf eine Nachhydratation der Materialien bei Wasserlagerung zurückführen.

Im Falle des Ziegels, des Kalksandsteins und des Kalksteins waren keine systematischen und reproduzierbaren Veränderungen der Porenradienverteilung zu erkennen.

Fazit

Die Korrosionsversuche mit verschiedenen Zementmörteln und Natriumsulfatlösung führten zu mehr oder weniger starken Ettringitneubildungen und Dehnungen. Nur im Falle des Mörtels HS04 konnten keine Dehnungen gemessen werden. Das Einsetzen oder Fehlen von Dehnungen konnte von dem erweiterten Simulationsverfahren Transreac in allen Fällen richtig prognostiziert werden. Ursächlich für das Einsetzen der Treibrissbildung war nach den Simulationsberechnungen in allen Fällen die Komponente des Kristallisationsdruckes nach der Gleichung von Everett. Die sich aus der Übersättigung der Porenlösung ergebende Komponente des Kristallisationsdruckes reichte in keinem Falle aus, um eine Treibrissbildung auszulösen, also Vergleichsspannungen zu erzeugen, die die Zugfestigkeit der Porenwandung überschreiten.

Im Falle einer Beaufschlagung mit NaCl-Lösung und einer Neubildung von Friedelschem Salz wurde von dem Simulationsverfahren in allen Fällen ebenso eine Treibrissbildung prognostiziert, was den experimentellen Versuchsergebnisse und dem realen Verhalten von Bauwerken widerspricht. Wiederum war in allen Fällen die Komponente des Kristallisationsdruckes nach der Gleichung von Everett ursächlich für das Einsetzen der Treibrissbildung. Nach dem Konzept des hier verwendeten Schädigungsmodells sind für diese Abweichung zwischen Experiment und Simulation zwei mögliche Ursachen denkbar. Zum einen könnte die Oberflächenspannung des Friedelschen Salzes gegen eine entsprechende gesättigte Lösung sehr viel kleiner sein als die hier verwendete Oberflächenspannung des Ettringits wie sie von Deng und Tang /DEN94/ publiziert wurde. Diese Frage kann im Rahmen des Projektes nicht geklärt werden. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass das Friedelsche Salz bei seiner Neubildung lediglich den Platz der AFm-Phase ausfüllt, aus der es entsteht. Da Friedelsches Salz ein kleineres molares Volumen aufweist wie z.B. das Monosulfat würde dabei kein zusätzliches Volumen zur Platznahme benötigt.

Nach dem vorgestellten Schädigungsmodell sind folgende Parameter entscheidend dafür, ob eine Phase treibend wirkt oder nicht:

- Treibend wirken können nur solche Phasen, die bei ihrer Platznahme zusätzliches Volumen benötigen und nicht einfach eine andere feste Phase ersetzen.
- Modelle, die von einer vollständigen Umsetzung des zusätzlichen Volumens der Feststoffe in Dehnung ausgehen, überschätzen die auftretenden Dehnungen und sind nur als worst-case-models tauglich. Genauso wenig trifft es zu, dass das gesamte Porenvolumen eines Baustoffes mit Feststoff aufgefüllt werden muss um ein Treiben zu erzeugen. Das bedeutet, dass die Phasen, die zusätzliches Volumen für ihre Platznahme benötigen, einen Teil des vorhandenen Porenvolumens (einzelne Poren definierten Durchmessers) auffüllen müssen, bevor sie treibend wirken können. Das Simulationsverfahren Transreac enthält ein entsprechendes Modell das auf reaktionskinetischer Grundlage eine Verteilung des neugebildeten Feststoffvolumens auf die einzelnen Porenklassen vornimmt und dieses Kriterium überprüft. Reicht die absolute Menge der neu gebildeten Phase nicht aus, dieses Kriterium zu überschreiten, ist eine im Prinzip zum Treiben befähigte Phase im konkreten Fall nicht in der Lage eine Treibrissbildung auszulösen. Das gleiche Modell dient innerhalb von Transreac auch zur Bestimmung der absoluten Dehnung nach dem Auftreten von Treibrissen. Die Menge der neu gebildeten und möglicherweise treibend wirkenden Phase wird von Transporteigenschaften des Baustoffs, dem chemischen Gleichgewicht zwischen der Porenflüssigkeit und den festen Phasen des Baustoffs sowie der chemischen Kinetik der Bildungsreaktion bestimmt.

- Notwendige Voraussetzung zur Bildung von Kristallisationsdrücken nach der Gleichung von Everett ist das Vorliegen einer Porenradienverteilung mit mehreren Maxima. Die Gestalt der Porenradienverteilung ist außerdem mit entscheidend für die Größe des sich bildenden Kristallisationsdruckes. Die Komponente des Kristallisationsdruckes, die aus der Übersättigung der Porenflüssigkeit resultiert, spielt nach den hier durchgeführten Berechnungen nur eine untergeordneten Rolle.
- Neben der Mindestmenge der neu gebildeten Phase spielt die Oberflächenspannung dieser Phase gegenüber ihrer gesättigten Lösung eine entscheidende Rolle für die Größe des Kristallisationsdruckes. Entscheidend ist dabei die Kristallfläche mit der größten Oberflächenspannung.
- Entscheidend für den Widerstand eines Baustoffes gegen sich entwickelnde Kristallisationsdrücke sind nicht makroskopisch messbare Festigkeitsgrößen sondern die Zugfestigkeit der Materialstege zwischen den Poren. Die Vergleichsspannung innerhalb dieser Stege bei gegebenem Kristallisationsdruck hängt außerdem von der Porosität und Porenstruktur ab.

Anhand dieser Auflistung ist leicht ersichtlich, dass neben der absoluten Menge der neu gebildeten und möglicherweise treibenden Phase eine Reihe anderer Größen bestimmen, ob eine Phase treibend wirkt und wenn ja, welche Dehnungen entstehen. Es ist deshalb nicht verwunderlich, warum es keinen einfachen Zusammenhang zwischen Ettringitkonzentration und Materialdehnungen gibt, was in zahlreichen Untersuchungen immer wieder festgestellt worden ist.

Man kann nicht davon sprechen, dass mit den hier durchgeführten Untersuchungen das vorgestellte Schädigungsmodell im Falle treibenden Angriffs bewiesen worden ist und es ist auch fraglich, wie ein solcher Beweis geführt werden kann. Das Modell ist jedoch in der Lage, die Ergebnisse der durchgeführten Korrosionsversuche mit Mörtelproben und möglicherweise treibenden Phasen Neubildungen gut wiederzugeben. Dies gilt auch für die entsprechenden Versuche aus /SCH96/, wobei bei diesen Versuche die unkorrodierten und korrodierten Proben wesentlich detaillierter untersucht wurden.

Für die Kristallisationsversuche bei denen auf der Verdunstungsseite eine Kristallisation eintrat (Versuche mit Ziegel, Kalksandstein und Kalkstein mit CaSO_4 - und NaCl -Lösungen), wurde letztlich ein falscher Versuchsaufbau gewählt. Die Kristallisation erfolgte nicht im Inneren des Porensystems sondern an der Grenzfläche zur Luft. Damit sind diese Versuche zur Verifikation des Schädigungsmodells ungeeignet, was jedoch leider zu spät erkannt wurde.

2.5 Literatur

- /BOL00/ Bollmann, K.: Ettringitbildung in nicht wärmebehandelten Betonen. Dissertation - Universität Weimar, 2000
- /BEN92/ Bentrup, H.: Untersuchungen zur Prüfung der Frostwiderstandsfähigkeit von Ziegeln im Hinblick auf lange Lebensdauer. Verlag Shaker, Aachen, 1992
- /BER01/ Berken, C.: Ettringitneubildung durch Sulfatangriff bei Verwendung von normalen und HS-Zementen. Großer Entwurf im Vertiefungsfach Baustofftechnologie, Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig, 2001
- /BRO98/ Brown, P.W.; Taylor, H.F.W.: The role of ettringite in external sulfate attack. In: /MAR98/, S. 73-88

- /CHA99/ Chatterji, S. and reply of G.W. Scherer: A discussion of the paper „Crystallization in pores“ by G.W. Scherer. Cement and Concrete Research, Bd. 30, S. 669-671, 1999
- /COR39/ Correns, C.W.; Steinborn, W.: Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft. Zeitschrift für Kristallographie, Bd. 101, S.117-133, 1939
- /COR49/ Correns, C.W.: Growth and dissolution of crystals under linear pressure. Discussions of the Faraday Society, Bd. 5, S.267-271, 1949
- /DEN94/ Deng, M.; Tang, M.: Formation and expansion of ettringite crystals. Cement and Concrete Research, Bd. 24, S.119-126, 1994
- /DRO86/ Dron, R.; Brivot, F.: Contribution a l'étude du gonflement ettringitique. 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Bd. 5, S.115-120, 1986
- /DRO93/ Dron, R. and reply of P. Xie; Beaudoin, J.J.: A discussion of the paper "Mechanism of sulphate expansion" by P. Xie and J.J. Beaudoin. Cement and Concrete Research, Bd. 23, S.745-748, 1993
- /EIC95/ Eickemeier, K.: Salzkristallisation in Ziegeln. Diplomarbeit an der Universität Hamburg, Mineralogisch-Petrographisches Institut, 1995
- /EVA69/ Evans, I.S.: Salt crystallization and rock weathering: a review. Revue de geomorphologie dynamique, Bd. 19, Heft 4, S.153-177, 1969/70
- /EVE61/ Everett, D.H.: The thermodynamics of frost damage to porous solids. Transactions of the Faraday Society, Bd. 57, S.1541-1551, 1961
- /FAL99/ Falk, U.: Schädigung von Ziegel, Kalksandstein und Kalkstein durch Hydratation von Calciumsulfat (CaSO_4). Großer Entwurf im Vertiefungsfach Baustofftechnologie, Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig (1999)
- /FIT82/ Fitzner, B.; Snethlage, R.: Einfluß der Porenradienverteilung auf das Verwitterungsverhalten ausgewählter Sandsteine. Bautenschutz und Bausanierung, Bd. 5, S.97-103, 1982
- /FRA94/ Franke, L.; Schumann, I.: Substanzerhaltung historischer Mauerwerksbauten. Forschungsbericht 10807013/03 im Auftrag des Umweltbundesamtes, 1994
- /HAB97/ Habenicht, G.: Kleben. Springer Verlag, Berlin, 3. Aufl. 1997, ISBN 3-540-62445-7
- /HAN76/ Hannay, N.B. (ed.): Treatise on solid state chemistry. Volume 6A, Surfaces I. Plenum Press, New York, 1976, ISBN 0-306-35056-4
- /GIR78/ Girkmann, K.: Flächentragwerke. Springer Verlag, Wien, 6. Aufl., 1978

- /GRI90/ Grimm, W.-D.: Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland. Arbeitsheft 50 des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege. München 1990
- /GÖL/ Göldner, H.; Holzweißig, F.: Leitfaden der technischen Mechanik, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 10 Auflage, S.338/343
- /KNA75/ Knacke, O.; v. Erdberg, R.: The crystallisation pressure of sodium sulphate decahydrate. Berichte der Bunsen-Gesellschaft, Bd. 79, S.653-657 1975
- /KRE80/ Krenkler, K.: Chemie des Bauwesens, Band 1. Springer Verlag, Berlin, 1980
- /MAR98/ Marchand, J.; Skalny, J.P. (ed.): Material science of concrete. Spezial volume sulfate attack mechanism. American Ceramic Society, Westerville, 1998
- /MEI99/ Meinecke, I.: Schädigung von Ziegel, Kalksandstein und Kalkstein durch Hydratation von Natriumsulfat (Na_2SO_4). Großer Entwurf im Vertiefungsfach Baustofftechnologie, Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig (1999)
- /MOR33/ Mortensen, H.: Die „Salzsprenzung“ und ihre Bedeutung für die regionalklimatische Gliederung der Wüsten. In: Petermanns Geographische Mitteilungen Bd. 79 (1933), S. 130-135
- /MÜH99/ Mühlmann, J.: Anwendung der Finite Elemente Methode (FEM) zur Untersuchung der Rissbildung in porösen Baustoffen. Großer Entwurf im Vertiefungsfach Baustofftechnologie, Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig (1999)
- /NÄG92/ Nägele, E.W.: Die Rolle von Salzen bei der Verwitterung von mineralischen Baustoffen. Schriftenreihe der Wissenschaftlich-Technischen Arbeitsgemeinschaft für Bauwerkserhaltung und Denkmalpflege e.V., Baierbrunn, Heft 1, 2. Aufl., 1994. Zusammenfassung in: Bautenschutz und Bausanierung, Bd. 15, S.[26-29], 1992
- /ROS83/ Rostásy, F.S.: Baustoffe. Kohlhammer, Stuttgart, 1983
- /SCH72/ Schulze, W.: Einführung in die Baustoffprüfung. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 3. Auflage, 1972
- /SCH95/ Schmidt-Döhl, F.; Rostásy, F.S.: Crystallization and hydration pressure or formation pressure of solid phases. Cement and Concrete Research, Bd. 25, S.255-256, 1995
- /SCH96/ Schmidt-Döhl: Ein Modell zur Berechnung von kombinierten chemischen Reaktions- und Transportprozessen und seine Anwendung auf die Korrosion mineralischer Baustoffe. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1996
- /SCH99/ Schmidt-Döhl, F.; Rostásy, F.S.: A model for the calculation of combined chemical reactions and transport processes and its application to the corrosion of mineral building materials. Part I. Simulation model. Cement and Concrete Research, Bd. 29, S. 1039-1045, 1999, Part II. Experimental verification, Cement and Concrete Research, Bd. 29, S. 1047-1053, 1999

- /SCHE99/ Scherer, G.W.: Crystallization in pores. Cement and Concrete Research, Bd. 29, S. 1347-1358, 1999
- /SEL95/ Sellier, A.; Bournazel, J.P.; Mébarki, A.: Une modélisation de la réaction alcalis-granulat intégrant une description des phénomènes aléatoires locaux. Materials and Structures, Bd. 28, S.373-383, 1995
- /SPA96/ Spamer, J.: Rechnerische Untersuchung der Rißbildung in porösen Stoffen bei treibendem Angriff. Großer Entwurf im Vertiefungsfach Baustofftechnologie, Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig, 1996
- /VOL98/ Vollenschaar, D. (Hrsg.): Wendehorst, Baustoffkunde. Vincent Verlag, Hannover, 25. Aufl. 1998
- /WIL88/ Wilke, K.Th.; Bohm, J.: Kristallzüchtung, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin; Verlag Harri Deutsch, Thun. 2. Aufl., 1988
- /WIN70/ Winkler, E.M.; Wilhelm, E.J.: Salt burst by hydration pressures in architectural stone in urban atmosphere. Geological Society of America Bulletin, Bd. 81, S.567-572, 1970
- /WIN72/ Winkler, E.M.; Singer, P.C.: Crystallization pressure of salts in stone and concrete. Geological Society of America Bulletin, Bd. 83, S.3509-3514, 1972
- /WIN73/ Winkler, E.M.: Stone properties, durability in man's environment. Springer Verlag, Wien, New York, 1973
- /XIE92/ Xie, P.; Beaudoin, J.J.: Mechanism of sulphate expansion. I. Thermodynamic principle of crystallization pressure. Cement and Concrete Research, Bd. 22, S.631-640, 1992, II. Validation of thermodynamic theory. Cement and Concrete Research, Bd. 22, S.845-854, 1992

2.6 Weiterführende Forschung ist wünschenswert im Hinblick auf:

Für einige Eingangsgrößen des hier vorgestellten Schädigungsmodells sind nur Daten schlechter Qualität vorhanden. Dazu gehört die Porosität und Porenstruktur des Bindemittels in Baustoffen, die aus einem porenfreien Zuschlag und einem Bindemittel aufgebaut sind sowie die Zugfestigkeit der Materialstege zwischen den Poren. Desweiteren sind die Oberflächenspannungen von möglicherweise treibenden festen Phasen gegenüber ihrer gesättigten Lösung nur unbefriedigend bekannt.

Wünschenswert wären außerdem weitere experimentelle Versuche zur Verifikation des Schädigungsmodells, bei denen sichergestellt sein muss, dass die Kristallisation im Porensystem abläuft und nicht an der Grenzfläche zur Luft. Außerdem ist es bei solchen Versuchen wichtig, die Stofftransportprozesse und die transportierten Stoffmengen möglichst exakt einzugrenzen und zu erfassen und Vergleichsexperimente bei Wasserlagerung durchzuführen. In diesen Zusammenhang gehören auch Versuche zur Schädigung durch Hydratationsdrücke und der Komplex der Delayed Ettringite Formation, der in diesem Projekt aus Zeitgründen nicht mit einbezogen werden konnte.

Allgemein ist es wichtig für die theoretische Berechnung der Zusammensetzung und Menge von Ettringit und Friedelschem Salz die Verfügbarkeit von Aluminium und Eisen zur Bildung dieser

Phasen zu untersuchen und die Stabilitätsverhältnisse im Zusammenhang mit anderen aluminium- und eisenhaltigen Phasen. Darüber ist noch zu wenig bekannt (/MAR98/ S.22).

2.7 Wirtschaftliche Verwertbarkeit

Eine wirtschaftliche Verwertbarkeit der Ergebnisse wird nicht gesehen, da es sich bei den durchgeführten Untersuchungen um sehr grundlegende Arbeiten handelt.

2.8 Wer hat zu den Ergebnissen des Projektes beigetragen?

Zu dem Projekt haben folgende wissenschaftliche und technische Mitarbeiter/innen beigetragen: R. Epperlein, Dipl.-Phys. S. Linnenberg, Dr.-Ing. F. Schmidt-Döhl, K.-H. Sprenger

Desweiteren die Studenten/innen Ingo Meinecke /MEI99/, Ulrich Falk /FAL99/, Jens Spamer /SPA96/, Jens Mühlmann /MÜH99/ und Claudia Berken /BER01/ über die Anfertigung großer Entwürfe im Vertiefungsfach Baustofftechnologie. Diese Arbeiten sind über die Bibliothek des Instituts für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz zugänglich.

2.9 Qualifikation des wissenschaftlichen Nachwuchses

Eine Promotion bzw. Habilitation ist aus dem Projekt nicht entstanden. Die das Projekt bearbeitende wissenschaftliche Mitarbeiterin Frau Dipl.-Phys. Susanne Linnenberg ist aus familiären Gründen vor Abschluss des Projektes aus Braunschweig weggezogen, so dass aus ihrer Tätigkeit keine Promotion entstehen konnte.

Zu bemerken ist jedoch dass im Rahmen des Projektes eine Reihe studentischer Arbeiten entstanden sind (s.o.). Bis auf die Arbeiten von Herrn Falk sind die Entwürfe in diesen Bericht eingeflossen und an den entsprechenden Stellen zitiert. Frau Dipl.-Ing. Claudia Berken, die im Rahmen des Projektes eine Studie über die Ettringitbildung in Mörteln mit Portlandzementen und Portlandzement-HS durchgeführt hat, ist inzwischen am Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz als wissenschaftliche Mitarbeiterin tätig.

3. Zusammenfassung

Mineralische Baustoffe können durch Phasenneubildungen geschädigt werden. Wird das Wachstum dieser Neubildungen behindert, kann es zur Bildung von Drücken auf das Feststoffgerüst kommen. Es sind verschiedene Gleichungen zur Berechnung des sogenannten Kristallisationsdruckes und des Hydratationsdruckes bekannt, die bislang völlig unverbunden nebeneinander standen. Die Berechnung dieser Drücke ist bisher nicht im Zusammenhang mit dem tatsächlichen Wärme-, Feuchte- und Stoffhaushalt eines Bauteils betrachtet worden. Ziel des Forschungsprojektes war deshalb die Entwicklung eines Schädigungsmodells, dass zu einer besseren Beschreibung und damit auch Vorhersage von Schäden durch Phasenneubildungen führt.

Dazu wurde eine neue Gleichung zur Berechnung von Poreninnendrüken abgeleitet, die die bislang bekannten Gleichungen als Spezialfälle beinhaltet (Teilmodell „Poreninnendrüken“). Die Erstellung des Teilmodells „kritische Spannung für die Entstehung von Rissen“ erfolgte über das Modell eines dickwandigen Rohres. Parameterstudien mit der FEM-Methode konnten zeigen, dass über das Modell eines dickwandigen Rohres und die v. Mises-Vergleichsspannung im ebenen Spannungszustand ein Kriterium für das erstmalige Auftreten eines Risses in der Porenwandung um einen Treibkern abzuleiten ist. Substanzen die solche Risse auslösen können, werden im Modell als potentiell treibende Phasen angesehen.

Die beiden Teilmodelle „Poreninnendrüken“ und „kritische Spannung für die Entstehung von Rissen“ wurden modular in den vorhandenen Simulationsalgorithmus Transreac integriert und das so erstellte Schädigungsmodell durch Korrosionsexperimente mit verschiedenen Zementmörteln (Portlandzement und Portlandzement-HS, verschiedene W/Z-Werte), Ziegel, Kalksandstein und Kalkstein sowie unter unterschiedlichen Beaufschlagungsbedingungen getestet.

Das Einsetzen oder Fehlen von Dehnungen konnte von dem Schädigungsmodell in allen Korrosionsversuchen mit Zementmörteln und Natriumsulfatlösung richtig prognostiziert werden. Ursächlich für das Einsetzen der Treibrissbildung war immer die Komponente des Kristallisationsdruckes nach der Gleichung von Everett. Die sich aus der Übersättigung der Porenlösung ergebende Komponente des Kristallisationsdruckes reichte in keinem Falle aus, um eine Treibrissbildung auszulösen.

Im Falle einer Beaufschlagung der Mörtel mit NaCl-Lösung wurde ebenso eine Treibrissbildung prognostiziert, was den experimentellen Versuchsergebnisse und dem realen Verhalten von Bauwerken widerspricht. Ein möglicher Grund für die Abweichung ist, dass die Grenzflächenspannung des Friedelschen Salzes sehr viel kleiner ist, als die des Ettringits. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass das Friedelsche Salz bei seiner Neubildung lediglich den Platz der AFm-Phase ausfüllt, aus der es entsteht, also kein zusätzliches Volumen einnimmt.

Aus dem Schädigungsmodell ergibt sich, dass neben der absoluten Menge der neu gebildeten und möglicherweise treibenden Phase eine Reihe anderer Größen existieren, die bestimmen, ob eine Phase treibend wirkt und wenn ja, welche Dehnungen entstehen. Wesentliche Größen dabei sind die Grenzflächenspannung der Phasenneubildung und die Porenstruktur des Baustoffs.

Man kann nicht davon sprechen, dass mit den hier durchgeführten Untersuchungen das vorgestellte Schädigungsmodell im Falle treibenden Angriffs bewiesen worden ist. Das Modell ist jedoch in der Lage, die Ergebnisse der durchgeführten Korrosionsversuche mit Mörtelproben und möglicherweise treibenden Phasenneubildungen gut wiederzugeben.